

Trabajo Fin de Grado

Estudio de la degradación de cafeína presente en
aguas mediante la aplicación de ferrato de potasio

*Study of the caffeine degradation present in waters
through the application of potassium ferrate*

Autora

Irene Vela Murillo

Directora

Rosa Mosteo Abad

AGRADECIMIENTOS

Me gustaría agradecer a Rosa Mosteo la oportunidad de participar en este proyecto de investigación y su ayuda y comentarios para que fuera posible su redacción y realización.

Por otra parte, mencionar el grupo de investigación de “Agua y Salud Ambiental”. A Javier y Samuel por su atención, consejos y todo lo que me han enseñado. Especialmente a M^a Jesús por su guía, dedicación y labor desinteresada en la experimentación cuando los tiempos eran críticos y de incertidumbre.

También a mi pareja, por su apoyo y paciencia.

Estudio de la degradación de cafeína presente en aguas mediante la aplicación de ferrato de potasio

RESUMEN

La alteración de la composición normal de las aguas naturales es un modo de contaminación y puede perjudicar gravemente la salud de cualquier forma de vida presente. Es de vital importancia la prevención de su contaminación y promover su uso sostenible. Para ello, se debe hacer un tratamiento adecuado de las aguas residuales en EDARs (Estación Depuradora de Aguas Residuales) para reducir cada contaminante y poder disponer de este bien tan limitado.

El proyecto se centra principalmente en el estudio de influencia de variables de operación de procesos de oxidación basados en ferrato potásico para la eliminación de contaminantes orgánicos presentes en aguas. Una vez analizada la influencia de variables sobre el proceso de oxidación, se realiza un estudio de aplicación del proceso objeto de estudio para la eliminación de enrofloxacin presente en aguas de salida de depuradora.

En este trabajo fin de titulación se investiga en la utilización de ferrato potásico en tratamientos de aguas convencionales, como el proceso de coagulación-floculación-decantación, ya que el ferrato de potasio es una sustancia altamente oxidante y además, un excelente coagulante.

En este trabajo fin de grado, se realiza un diseño de experimentos con modelo cúbico (2 niveles, 3 factores) y un estudio estadístico (Minitab 19®) para determinar la influencia de estos factores para la degradación de cafeína en la matriz de agua sintética. Se analiza la influencia de la concentración de cafeína (20-50 mg/L) presente en la disolución, de la cantidad de ferrato añadido (17-1700 mg/L) y del pH al que se encuentra la disolución durante el tratamiento (4-9). Se obtiene que el factor más influyente es la cantidad de ferrato potásico. Los resultados del análisis sirven para establecer las condiciones que se llevarán a cabo para los experimentos con agua de salida de la depuradora y con enrofloxacin como contaminante a degradar.

Los resultados obtenidos determinaron la eficiencia del ferrato como reactivo en el uso de métodos de oxidación para la eliminación de contaminantes emergentes en tratamiento de aguas. Para la reducción de cafeína en agua sintética se obtuvo un 95,09% y para la reducción de enrofloxacin en agua real se obtuvo un 91,13%.

ÍNDICE

MEMORIA	1
1 INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS.....	1
2 PROCESO DE OXIDACIÓN Y COAGULACIÓN CON FERRATO EN TRATAMIENTOS DE AGUAS RESIDUALES.....	4
2.1 LA COAGULACIÓN-FLOCULACIÓN	4
2.2 EL FERRATO DE POTASIO	5
2.2.1 ANTECEDENTES.....	5
2.2.2 SÍNTESIS Y CARACTERÍSTICAS.....	6
2.2.3 ESTABILIDAD	7
3 MÉTODO EXPERIMENTAL.....	8
3.1 EQUIPOS, MATERIALES Y REACTIVOS	8
3.1.1 EQUIPOS.....	8
3.1.2 MATERIALES.....	8
3.1.3 REACTIVOS	9
3.1.4 SEGURIDAD	9
3.2 PARÁMETROS INDICADORES DE CONTROL	9
3.3 DISEÑO DE EXPERIMENTOS.....	10
3.3.1 DESVIACIÓN ESTÁNDAR DEL PROCESO.....	10
3.3.2 TEST DE POTENCIA	12
3.3.3 PLANIFICACIÓN DE EXPERIMENTOS	13
3.4 PROCEDIMIENTO GENERAL DE TRABAJO	14
3.4.1 PREPARACIÓN DE LA DISOLUCIÓN MADRE	14
3.4.1.1 Muestra sintética	14
3.4.1.2 Muestra real	15
3.4.2 INICIOS DE LA REACCIÓN	15
3.4.3 COAGULACIÓN-FLOCULACIÓN-DECANTACIÓN	16
3.4.4 FILTRACIÓN Y MEDIDA DE PARÁMETROS	16
4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	17
4.1 IDENTIFICACIÓN DE LA INFLUENCIA DE VARIABLES EN EL PROCESO DE OXIDACIÓN	17
4.1.1 OBSERVACIONES PREVIAS	17
4.1.2 ANÁLISIS ESTADÍSTICO	18
4.2 ELIMINACIÓN DE CAFEÍNA SEGÚN CANTIDAD DE FERRATO. MATRIZ SINTÉTICA.	22
4.3 ELIMINACIÓN DE ENROFLOXACINA SEGÚN CANTIDAD DE FERRATO. MATRIZ ACUOSA REAL.	22
4.4 INSTALACIÓN PARA UNA ESTACIÓN DEPURADORA DE AGUAS RESIDUALES. REGENERACIÓN DEL AGUA.....	24
5 CONCLUSIONES	26
6 BIBLIOGRAFÍA.....	27
ANEXOS.....	31
ANEXO I. METODOLOGÍA ANALÍTICA FÍSICO-QUÍMICA.....	31
I.I pH	31
I.II Carbono orgánico total (TOC).....	31
I.III Hierro total disuelto	32
I.IV Concentración de cafeína	33
I.IV.I ESPECTROSCOPIA UV-VIS.....	34
I.IV.I ESPECTRO UV-VIS DE LA CAFEÍNA.....	35
I.IV.I CURVA DE CALIBRADO DE LA CAFEÍNA.....	36

I.V	Concentración de enrofloxacin	37
I.V.I	ESPECTRO UV-VIS DE LA ENROFLOXACINA	37
I.V.II	RECTA DE CALIBRADO DE LA ENROFLOXACINA	38
I.VI	Fe VI	39
I.VII	Turbidez	39
ANEXO II.	RESULTADOS	40
II.I	MEDIDAS DE ABSORBANCIA	40
II.II	MEDIDAS DE TOC	41
II.III	MEDIDAS DE TUBIDEZ EN AGUA RESIDUAL	42
II.IV	MEDIDAS DE HIERRO DISUELTO	42
II.V	MEDIDAS DE CONCENTRACIÓN DE CAFÉINA	43
II.VI	MEDIDAS DE PH	44
II.VI.I	ANTES DE AÑADIR FERRATO	44
II.VI.II	INICIO DE LA REACCIÓN	45
II.VIII	MEDIDAS DE FERRATO	46
II.VIII	MEDIDAS DE FE VI	47
ANEXO III.	EQUIPOS	48

MEMORIA

1 INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

La eliminación total o parcial de compuestos que no están presentes en el agua natural (superficial y subterránea) de forma habitual es esencial para mantener el orden natural del planeta. La alteración de la composición normal de las aguas Naturales es un modo de contaminación y puede perjudicar gravemente la salud de cualquier forma de vida presente.

Los efectos de esta contaminación química en el agua son: acción tóxica y cancerígena, incidencia sobre la producción de alimentos, limitación del uso del agua con fines recreativos, reducción de las posibilidades de uso industrial y agropecuario [7].

El origen de estos elementos “no deseables” y tóxicos tiene su origen en el “ciclo del agua” (ver *Figura 1*), cuyas principales vías de contaminación en el medio acuático son las aguas residuales (urbanas, industriales y de origen agrícola o ganadero) [7]. Por ello, este recurso no sólo debe estar disponible en la cantidad necesaria sino con la calidad precisa. Desde la publicación de la Ley de Aguas en 1985, se han ido sumando muchas medidas legislativas para el control y prevención de su contaminación y promover su uso sostenible. Es de vital importancia llevar a cabo el tratamiento adecuado de las aguas residuales en EDARs (Estación Depuradora de Aguas Residuales) para reducir cada contaminante y poder disponer de este bien tan limitado.

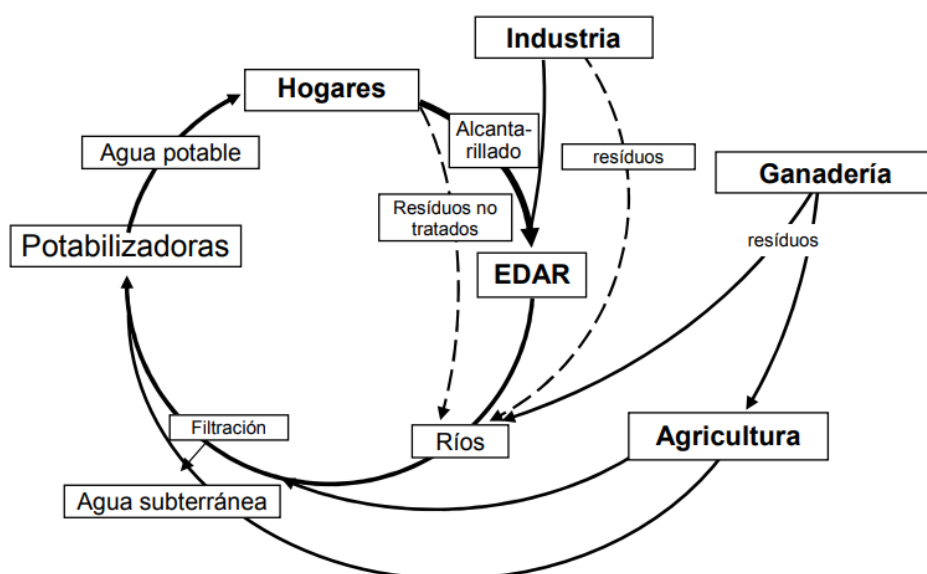


Figura 1. Ciclo del uso del agua [7]

Los dos contaminantes que se analizan en esta investigación son la cafeína y la enrofloxacin.

La cafeína es un alcaloide vegetal de color blanco, sabor amargo y cristalino. En humanos tiene efecto estimulante del sistema nervioso central y es consumida en infusiones extraídas de la planta del café, así como bebidas y alimentos. Además, se utiliza como componente de muchos productos farmacéuticos. Su estructura se expone en la *Figura 2 a*).

La enrofloxacin (ENR) es un antibiótico de la familia de las fluoroquinolonas, uno de los grupos que aparecen de forma más habitual en las matrices acuosas debido a su alto consumo. Desarrollada en los años 80, es usada exclusiva y excesivamente en medicina veterinaria para enfermedades infecciosas [6]. Su estructura se expone en la *Figura 2 b*).

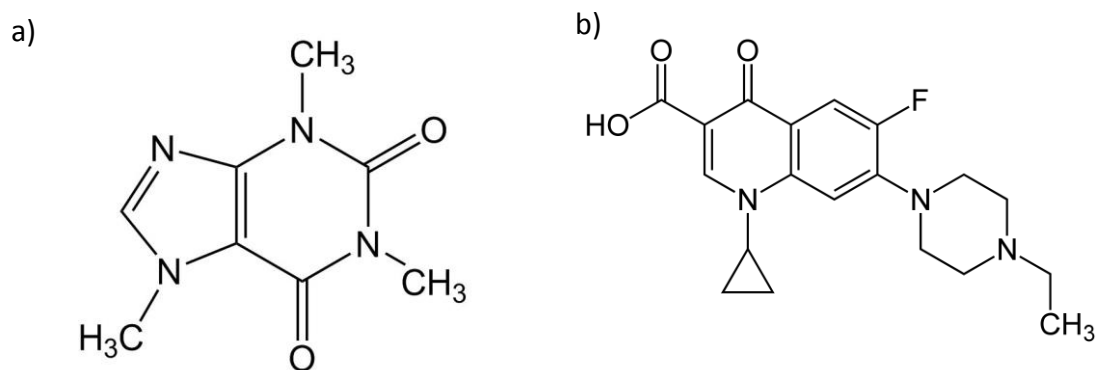


Figura 2. Estructura molecular de la cafeína (a) y de la enrofloxacin (b)

Entonces, el origen de la cafeína y la enrofloxacin como contaminantes en aguas residuales, se encuentra en las ARUs (Aguas Residuales Urbanas) que incluyen tanto el afluente doméstico como el de la industria agroalimentaria. Debido a sus altas solubilidades y persistencia, se pueden encontrar en efluentes de EDAR y en aguas superficiales, incluso también puede encontrarse en agua potable [19].

Ambas sustancias, se detectan en medios terrestres y acuáticos en bajas concentraciones y se sabe relativamente poco o nada acerca de su impacto en los distintos compartimentos ambientales. Es por ello que se clasifican como contaminantes emergentes (CE). Para los CE, la disponibilidad de métodos para su análisis es muy escasa y, como consecuencia, no hay ningún control legislativo, lo que puede ocasionar efectos nocivos para el medio ambiente. Además, que no se degraden totalmente en las EDAR, hace que se están buscando tratamientos alternativos como son los métodos de oxidación para el tratamiento de aguas residuales.

El objetivo del presente trabajo de fin de grado es evaluar la aplicación de ferrato de potasio para la reducción de compuestos orgánicos emergentes. El uso del ferrato potásico es de interés ya que presenta doble función como oxidante y coagulante. Se aplicará dicho tratamiento tanto en una muestra sintética de agua desionizada con cafeína como en una muestra real de agua residual de salida de una EDAR con enrofloxacin. Se analizarán variables del proceso como el pH, concentración de ferrato potásico y concentración de contaminantes. También parámetros como el hierro disuelto, turbidez, absorbancia, color y cantidad total de carbono (tanto orgánico como inorgánico).

Los ensayos se realizarán en el laboratorio que dispone el grupo de investigación “Agua y Salud Ambiental” en el departamento de Ingeniería Química y Tecnologías del Medio Ambiente de la Escuela de Ingeniería y Arquitectura de la Universidad de Zaragoza, y está financiado por el proyecto UZCUD2019-TEC-05: “VIABILIDAD AMBIENTAL DE TRATAMIENTOS DE OXIDACIÓN PARA LA ELIMINACIÓN DE PRODUCTOS FARMACÉUTICOS PRESENTES EN AGUAS RESIDUALES URBANAS”

2 PROCESO DE OXIDACIÓN Y COAGULACIÓN CON FERRATO EN TRATAMIENTOS DE AGUAS RESIDUALES

En la actualidad, la búsqueda de tratamientos de aguas que sean capaz de eliminar distintos tipos de contaminación se considera de elevado interés, por lo que se necesitan reactivos químicos más eficientes. Un reactivo con un alto poder de oxidación capaz de inactivar microorganismos, oxidar impurezas orgánicas e inorgánicas, eliminar partículas en suspensión, sólidos disueltos y metales pesados, como el ferrato potásico, por lo que puede ser una buena alternativa en tratamientos de aguas para mejorar tanto la calidad físico-química como microbiológica del agua.

El tratamiento de aguas basado en el uso del ferrato potásico se lleva a cabo mediante el proceso de coagulación-floculación-decantación.

2.1 LA COAGULACIÓN-FLOCULACIÓN

Las aguas residuales se consideran un sistema sólido-líquido, que contiene partículas que son estables durante largos periodos de tiempo (dispersiones coloidales). Estas impurezas deben ser separadas mediante sedimentación pero muchas de ellas son tan pequeñas que se ha de recurrir a unir las en agregados de mayor tamaño y que así decanten. Este proceso de formación de agregados se denomina coagulación.

Su fundamento consiste en que las impurezas orgánicas (partículas coloidales) se desestabilizan neutralizando sus cargas eléctricas, de tal manera que si se agita lentamente se induce a la agrupación de las partículas para generar “flóculos” y así formar moléculas más grandes para facilitar posteriormente su eliminación por sedimentación y filtración. Se puede observar en la *Figura 3* el proceso de forma gráfica.

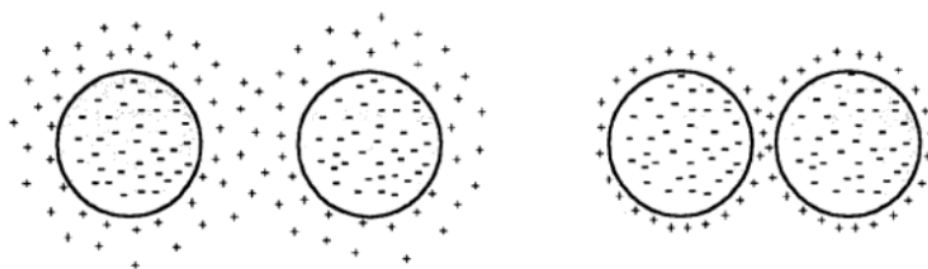


Figura 3. Esquema del proceso de coagulación [22]

2.2 EL FERRATO DE POTASIO

2.2.1 ANTECEDENTES

La coagulación, la oxidación química y la desinfección son procesos indispensables en tratamientos de aguas y el ferrato de potasio puede aplicarse para todos los objetivos mencionados. Su uso abarca tanto estudios de desinfección como estudios de eliminación de antibióticos.

Las numerosas investigaciones demuestran que la sal de ferrato (VI) puede desinfectar microorganismos, degradar parcialmente y oxidar las impurezas orgánicas e inorgánicas, eliminar partículas en suspensión con una dosificación y mezcla en el proceso [1]. También se ha demostrado que en condiciones ácidas la capacidad de oxidación y reducción del ferrato (VI) es superior a todos los desinfectantes que se usan actualmente para tratamiento de aguas [23].

La siguiente *Tabla 1* incluye la capacidad del ferrato para oxidar y eliminar diferentes compuestos:

Tabla 1. Oxidación de compuestos por ferrato de potasio(VI)

	Compuesto	%Eliminación	Referencia
Oxidable	Etanol		[24-27]
	Sulfuro de hidrógeno		[28]
	Compuestos carboxílicos		[29]
	Ácidos amínicos, fenol, 1,2 dioles		[30]
	Formaldehído		[31]
	Compuestos orgánicos nitrogenados		[32-34]
	Azufre alifático	Mas del 80	[35]
	Nitrosaminas		[36]
	Tiourea		[37-39]
	Tiosulfatos		[40]
	Oxianiones de cloro		[41]
	Compuestos de hidracina		[42]
	Naftaleno		[43]
	Tricloro etileno		[43]
Semi-oxidable	Nitrobenceno	Menos de 20	[43]
No oxidable	Bromodiclorometano	Cercano a 0	[43]
	1,2 diclorobenceno		[43]

De la misma manera se incluye en la *Tabla 2* la eficiencia que tiene el ferrato VI como desinfectante:

Tabla 2. Desinfección con ferrato (VI)

Eficiencia de eliminación	Tiempo de contacto (min)	pH	Concentración de ferrato (VI)	Referencia
100% en microorganismos	-	-	0-50 ppm	[44]
99% en E.Coli	7	8.2	6 mg/L	[45]
99,9% en E.Coli	18	8.2	2,5 mg/L	[46]
99,9% en E.Coli	-	-	8 mg/L	[45]
99% en F2 Colifagos	22	7.8	1 mg/L	[47]
99,9% en F2 Colifagos	30	7.8	10 mg/L	[47]

2.2.2 SÍNTESIS Y CARACTERÍSTICAS

SÍNTESIS

El ferrato de potasio cuya fórmula está designada como K_2FeO_4 , dispone de tres métodos para su síntesis:

- Oxidación seca: Fundiendo varios minerales que contienen óxido de hierro en condiciones alcalinas y oxígeno.
- Método electroquímico: Por oxidación anódica usando hierro (o aleación) como ánodo y KOH como electrolito.
- Oxidación húmeda: Oxidando una sal de Fe (III) en condiciones alcalinas fuertes y usando hipoclorito o cloro como oxidante.

Su aspecto es sólido con diferentes tamaños de gránulos, de color morado muy oscuro, aparentemente inodoro que como sólido seco es estable.

En disolución acuosa, los iones de ferrato (VI) se reducirán a iones Fe(III), es decir formarán el hierro oxihidróxido (III) que es un excelente coagulante.

POTENCIAL REDOX

Conds. Ácidas: $FeO_4^{2-} + 8H^+ + 3e^- \leftrightarrow Fe^{3+} + 4H_2O$ $E^\circ (V) = 2,20$ [R.1]

Conds. Básicas: $FeO_4^{2-} + H_2O + 3e^- \leftrightarrow Fe(OH)_3 + 5OH^-$ $E^\circ (V) = 0,72$ [R.2]

En condiciones ácidas, el potencial redox de los iones de ferrato (VI) es mayor que el del ozono (2,076V) [1].

CALOR DE FORMACIÓN Y ENERGÍA LIBRE DE FORMACIÓN

Calor de formación de FeO_4^{2-} (ac.) $\rightarrow \Delta H_f = -115 \pm 1 \text{ kcal/mol}$ [1]

Energía libre de formación $\rightarrow \Delta G_f = -77 \pm 2 \text{ kcal/mol}$ [1]

GEOMETRÍA

El ion FeO_4^{2-} , como muestra la *Figura 4*, tiene una estructura tetraédrica y los cuatro enlaces Fe-O tienen un carácter covalente.

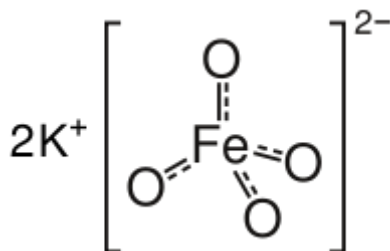


Figura 4. Estructura molecular del ion ferrato

COLOR

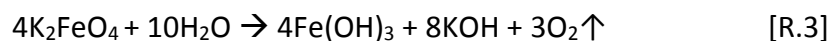
El color es una variable que aporta mucha información sobre las condiciones en las que se lleva a cabo el experimento.

Cuando el ferrato de potasio sólido se disuelve de manera acuosa, adopta un color violeta. Este color indica presencia de iones Fe^{6+} , si se degrada toma un color rojo amarronado, por la reacción [R.2], indica que se han formado iones Fe^{3+} .

Por tanto, observando el color se puede obtener una relación con los otros dos parámetros mencionados, pH y concentración de ferrato.

2.2.3 ESTABILIDAD

Una vez disuelto el ferrato en agua, el oxígeno evoluciona y precipita hidróxido de hierro (III), que resulta ser difícil de filtrar:



Esto conlleva a que la disolución sea inestable y su grado de descomposición depende de la concentración de ferrato inicial, de los iones coexistentes, del pH y de la temperatura de la disolución [3].

El objetivo es encontrar unas condiciones que favorezcan la máxima reducción de ferrato.

3 MÉTODO EXPERIMENTAL

3.1 EQUIPOS, MATERIALES Y REACTIVOS

Para llevar a cabo los ensayos, se hizo uso de los siguientes equipos y materiales:

3.1.1 EQUIPOS

- Balanza de precisión 0,1 mg.
- Placa agitadora
- Jar test
- Espectrofotómetro
- TOC
- Fotómetro multiparamétrico.
- pH-metro
- Turbidímetro

Para mayor detalle ver *ANEXO III*.

3.1.2 MATERIALES

Para un experimento:

- 2 Vidrios de reloj como soporte para pesar el ferrato y la cafeína/enrofloxacin.
- 1 Espátula de laboratorio para verter los reactivos en el momento de la pesada
- 2 Vasos de precipitados de 1L
- 1 matraz aforado de 1L para preparar la disolución madre
- 1 probeta de 500 mL
- 2 Agitador magnético
- 1 Micropipeta (cuando se usen concentraciones de cafeína >30 mg/L)
- 3 pipetas pasteur
- 2 Vasos de precipitados de 200mL
- 1 Vasos de precipitados de 100 mL (2 en caso de que se trabaje a concentraciones de cafeína >30 mg/L)
- 2 filtros de tamaño de poro 0,45 µm
- 1 frasco para filtrar
- 4 frascos de 20 mL para TOC
- 1 frasco de 10 mL para multiparamétrico
- Cubeta de cuarzo para el espectrofotómetro

3.1.3 REACTIVOS

- ⇒ Ferrato de potasio K_2FeO_4 , nº CAS=13718-66-6/12160-44-0, Nanoiron
- ⇒ Cafeína anhidra $C_8H_{10}N_4O_2$, nº CAS=58-08-2, Panreac
- ⇒ Enrofloxacin $\geq 98\%$, $C_{19}H_{22}FN_3O_3$, nº CAS=68-35-9, Sigma-Aldrich
- ⇒ Agua Residual de salida de EDAR.
- ⇒ Agua destilada MiliQ
- ⇒ Ácido sulfúrico H_2SO_4 , nº CAS=7664-93-9, Panreac
- ⇒ Reactivos para Hierro Rango Alto (de 0,00 a 5,00 mg/L)
- ⇒ Reactivos para Hierro Rango Bajo (de 0 a 400 $\mu g/L$)

3.1.4 SEGURIDAD

Durante el desarrollo del experimento se usarán guantes de nitrilo o látex y gafas de protección. Cuando se usen los sobres de reactivos para el hierro en el fotómetro multiparamétrico, además se deberá usar mascarilla para evitar inhalar las partículas volátiles de dichos sobres.

3.2 PARÁMETROS INDICADORES DE CONTROL

En la *Tabla 3* se muestran los parámetros, metodología analítica e instrumentación para el análisis de las muestras de agua.

Tabla 3. Métodos e instrumentación de parámetros físico-químicos

PARÁMETRO	MÉTODO	EQUIPO	RANGO	ERROR
pH	4500-HB Standard Methods	pH-metro CRISON GLP 21	1-14	$\pm 0,02$
Carbono orgánico disuelto (TOC)	5310-B Standard Methods	Analizador de TOC SHIMADZU, TOC-Vcsh	TC: 0-25000 mg/L IC: 0-30000 mg/L	5-10%
Cafeína	Ver ANEXO I	Espectrofotómetro Helios UV-VIS ThermoSpectronic	20 – 50 mg/L	-
Enrofloxacin	Ver ANEXO I	Espectrofotómetro Helios UV-VIS ThermoSpectronic	20 mg/L	-
Hierro disuelto	EPA 410.4	Fotómetro multiparámetro de sobremesa HANNA Instruments HI 83099	Rango bajo (0-400 $\mu g/L$) Rango alto (0-5 mg/L)	± 1 mg/L

En el *ANEXO I* se desarrolla la metodología para cada uno de los parámetros.

3.3 DISEÑO DE EXPERIMENTOS

Un adecuado diseño de experimentos refleja que los ensayos puedan justificarse de manera estadística. Así, se podrá obtener las condiciones más adecuadas para el tratamiento.

En este estudio, se trabajará con la muestra sintética de agua (agua destilada y cafeína).

La cafeína es la sustancia modelo que se escoge para determinar la eficacia del método de oxidación. Para determinar el factor respuesta se medirá la absorbancia, que permitirá cuantificar el porcentaje de reducción de cafeína con respecto a la inicial.

El diseño con el que se trabaja es un diseño factorial. Una vez definido el factor respuesta, el siguiente paso es determinar las variables (factores) y cuántos niveles por factor hay. En este caso hay 3 factores. Tras la revisión bibliográfica [16], las variables a estudiar son: concentración de cafeína, concentración de ferrato y pH con dos niveles para cada factor. Estos niveles se pueden considerar que están en condiciones opuestas. Además, en el diseño se va a incluir un punto central. Como esquema:

- ❖ Cantidad de ferrato: » 17 mg/L
 » 1700 mg/L
 » 858,5 mg/L (punto central)
- ❖ pH: » pH ácido de 4
 » pH básico de 9
 » pH 6,5 (punto central)
- ❖ Concentración de la disolución de cafeína: » 20 mg/L
 » 50 mg/L
 » 35 mg/L (punto central)

El número necesario de réplicas se determina mediante una prueba de potencia. Esta prueba mide la capacidad de detectar diferencias en la variable respuesta en función del número de réplicas. Previamente se ha de realizar una estimación de la desviación estándar del proceso experimental.

3.3.1 DESVIACIÓN ESTÁNDAR DEL PROCESO

Se han realizado 5 ensayos: 3 con cafeína 20 mg/L y 2 con cafeína 50 mg/L. La cantidad de ferrato es 1700 mg/L, idéntica en todos los ensayos. De la misma manera, el pH se mantiene en todos los ensayos con un valor de 4. Los ensayos se muestran en la *Tabla 4*.

Tabla 4. Ensayos para determinar desviación estándar del proceso

MUESTRA		Cafeína mg/l	Reducción (%)
20 mg/L	inicial	19	0
	1700;4	1	95,09%
	1700;4	1	94,24%
	1700;4	1	94,78%
50 mg/L	inicial	48	0,00%
	1700;4	11	76,43%
	1700;4	8	82,83%

Se introducen los datos en el software “Minitab® 19” eligiendo como opción el análisis ANOVA (análisis de la varianza con un factor). Se establece como respuesta el % de reducción y como factor la cafeína.

Se obtienen los siguientes resultados (Figura 5):

Resumen del modelo

S	R-cuad.	R-cuad. (ajustado)	R-cuad. (pred)
2,63629	92,90%	90,53%	71,80%

Medias

CAFEÍNA	N	Media	Desv.Est.	IC de 95%
20 mg/L	3	94,703	0,430	(89,859; 99,547)
50 mg/L	2	79,63	4,53	(73,70; 85,56)

Desv.Est. agrupada = 2,63629

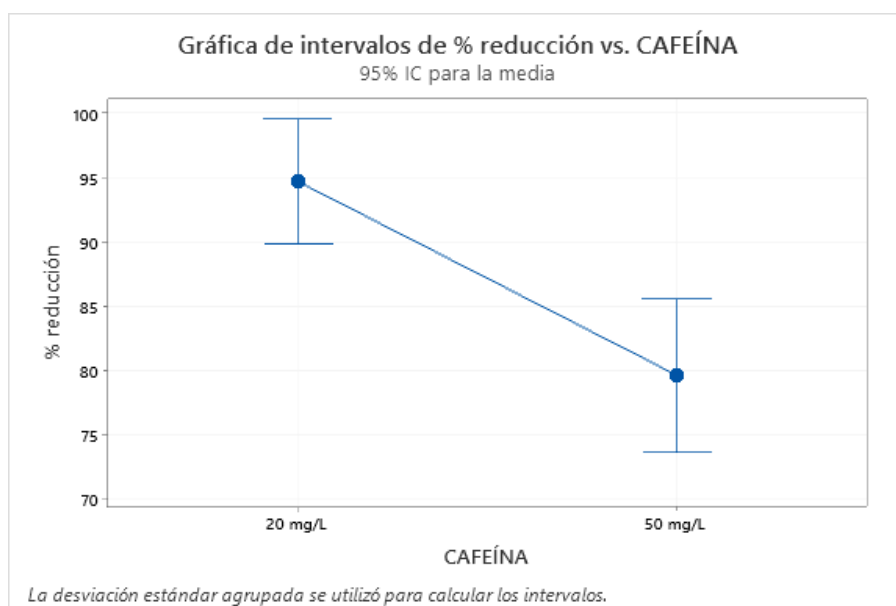


Figura 5. ANOVA de un solo factor con varianzas iguales (% reducción)

La desviación estándar obtenida es de 2,64%.

3.3.2 TEST DE POTENCIA

En el siguiente test de potencia (*Figura 6*) se puede observar que para un diseño de 7 réplicas en ensayo es capaz de detectar diferencias en el porcentaje de reducción de cafeína del 2,33 % con una confianza del 90%. Para el mismo nivel de confianza, con el diseño con dos réplicas las diferencias en el porcentaje de reducción son del 4,82 %. Esta disparidad entre valores de diferencia máxima no es tan significativa como para anteponer el hacer 7 réplicas frente a 2, es decir, no resulta rentable hacer el triple de trabajo para mejorar la precisión sólo 2,49 puntos.

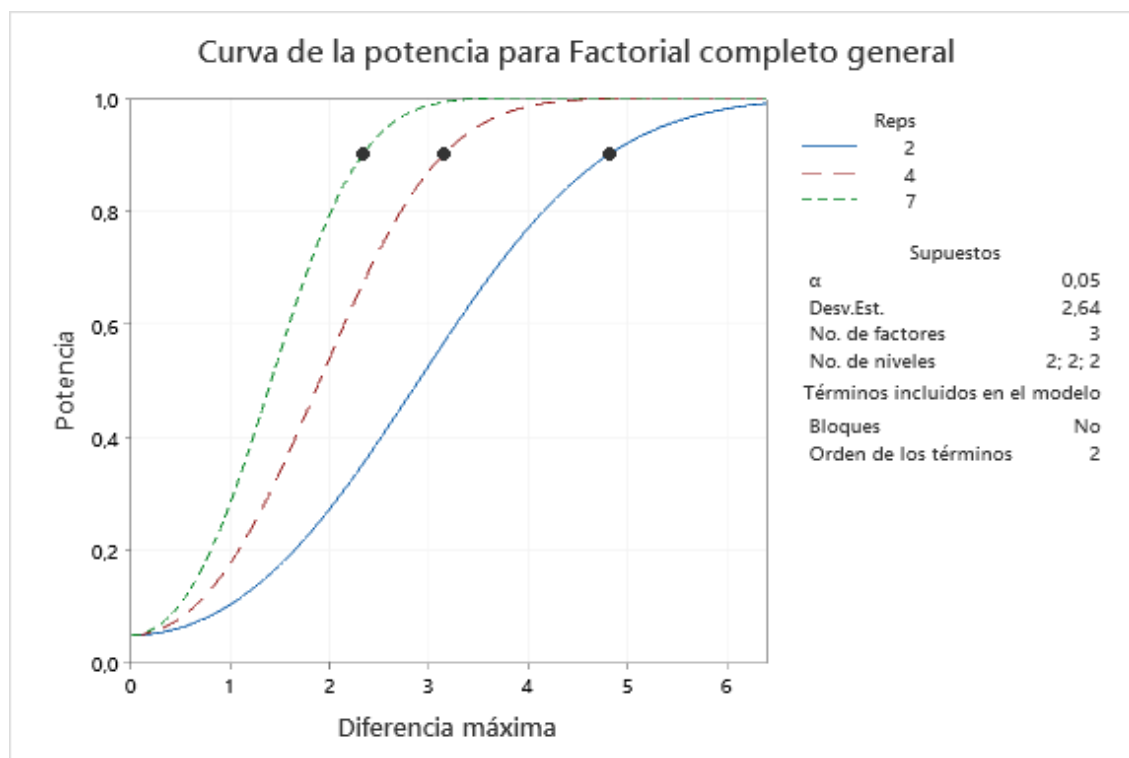


Figura 6. Test de potencia para experimentos con 2,4,7 réplicas

Resultados

Reps	Corridas totales	Potencia	Diferencia máxima
2	16	0,9	4,81939
4	32	0,9	3,14892
7	56	0,9	2,33331

El diseño de experimentos se ajusta a un modelo cúbico n^k , donde n es el número de niveles y k el número de factores. Como muestra la *Figura 7*, se trata de un modelo 2^3 .

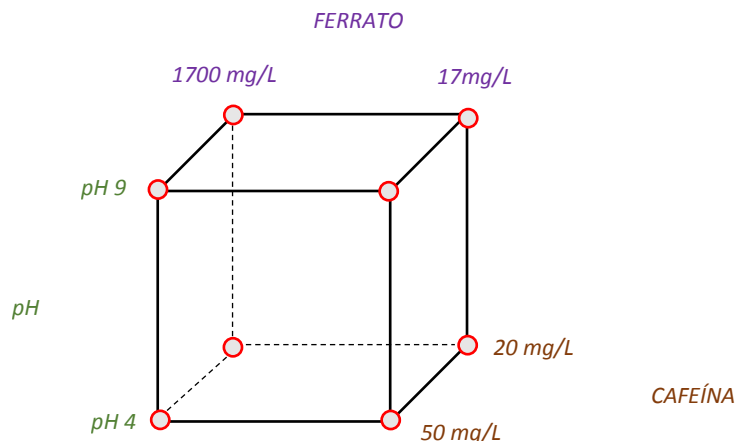


Figura 7. Modelo cúbico 2³ del diseño de experimentos

3.3.3 PLANIFICACIÓN DE EXPERIMENTOS

Por tanto, las combinaciones posibles de los tres parámetros junto con los duplicados se reflejan en la siguiente matriz (*Tabla 5*) elaborada de forma aleatoria por Minitab® 19 tras introducir las variables y sus niveles. Estas combinaciones conforman la cantidad de experimentos que se realizarán para la muestra de agua sintética

Como condiciones intermedias, se incluyen los experimentos 15 y 18 para así reflejar también conclusiones sobre sus resultados.

Tabla 5. Planificación de experimentos con muestra sintética

	Ferrato (mg/L)	pH	Cafeína (mg/L)
1	17,0	4,0	50
2	1700,0	9,0	20
3	1700,0	9,0	20
4	1700,0	9,0	50
5	17,0	4,0	50
6	1700,0	4,0	20
7	17,0	4,0	20
8	1700,0	9,0	50
9	17,0	9,0	50
10	1700,0	4,0	50
11	17,0	4,0	20
12	17,0	9,0	20
13	17,0	9,0	50
14	1700,0	4	20
15	858,5	6,5	35
16	17,0	9,0	20
17	1700,0	4,0	50
18	858,5	6,5	35

Una vez realizados, se procede a trabajar con agua de la salida de la EDAR de Tudela, para observar la aplicación del tratamiento en una muestra real.

Los experimentos con matriz de agua real se justifican con la realización del DOE-Influencia de variables (*Apartado 4.1*)

Por una parte, se hace un primer análisis basado en dos ensayos: manteniendo la concentración de enrofloxacin en 20 mg/L y el pH a 8, que es un pH más o menos neutro y que se acerca al que se encontraría realmente en la EDAR tras el tratamiento que recibe el agua residual para ser depurada. En un experimento se variará la cantidad de ferrato añadida a 17 mg/L y en otro experimento a 1700 mg/L.

Por otra parte, también interesa ver cómo evoluciona la medida del pH en función de la cantidad de ferrato añadida sin perder eficacia en el proceso. Lo ideal es suministrar la menor cantidad de ácido sulfúrico para neutralizar la muestra. Por ello, se realizarán otros dos experimentos con la misma cantidad de enrofloxacin pero con dos puntos intermedios para el ferrato, 858,5 y 400 mg/L, siendo la finalidad el aproximarse a un pH neutro de 7.

El resumen de los experimentos se indica en la *Tabla 6*:

Tabla 6.. Planificación de experimentos con matriz acuosa extraída a la salida de la EDAR

	Ferrato (mg/L)	pH	Enrofloxacin (mg/L)
1	17,0	8,0	50
2	1700,0	8,0	20
3	858,5	7,0	20
4	400	7,0	20

3.4 PROCEDIMIENTO GENERAL DE TRABAJO

3.4.1 PREPARACIÓN DE LA DISOLUCIÓN MADRE

3.4.1.1 *Muestra sintética*

La disolución se puede preparar de 1L para dos experimentos o de 2L si se pueden realizar 4 experimentos en el mismo día. Lo recomendable es que al acabar la jornada se deje preparada la disolución para la jornada siguiente, refrigerada y bien tapada de la luz (frasco topacio) evita que se degrade.

Modo de preparación:

Hay que tener en cuenta que para introducir la mezcla en el jar test, los vasos de precipitados de 1L deben tener al menos 400mL de la muestra para que las palas agiten de manera eficiente. Por tanto, con ayuda de una espátula y un recipiente en forma de

diamante, calcular la cantidad necesaria de cafeína para obtener los mg/L que exige cada experimento.

Verter la cafeína al matraz aforado de 1L (o 2L). Arrastrar los restos con agua destilada. Enrasar y dejar la disolución exenta de luz (se envuelve en papel aluminio) agitando en la placa agitadora hasta que se disuelva.

Como se van a realizar dos experimentos al mismo tiempo (un experimento y su duplicado), guardar el volumen sobrante de disolución en un frasco tapado en la nevera para volver a ser usada para un nuevo experimento.

3.4.1.2 Muestra real

Se utiliza agua de salida de la depuradora recogida el día 14/07/2020.

En la siguiente *Tabla 7* se muestra los parámetros iniciales medidos:

Tabla 7. Caracterización agua salida de depuradora

pH	7,84
Turbidez	9,37 NTU
Absorbancia ($\lambda = 510$)	0,0298
TOC	9,29 mg/L

Como disolución madre, se prepara de la misma manera que en el apartado anterior, pero se añadirá a la matriz enrofloxacin en lugar de cafeína. Como se trata de agua de salida de depuradora, se tendrá especial higiene a la hora de usar y limpiar los materiales necesarios para la preparación de la disolución.

3.4.2 INICIOS DE LA REACCIÓN

En un vaso de precipitados de 1L, verter 400mL de disolución madre. Agregar la cantidad necesaria de ferrato para obtener los mg/L indicados para el experimento. Depositar el imán y dejar agitando a 400 rpm en la placa agitadora. Mientras está agitando medir pH y anotar. Para ajustar pH, añadir unas gotas de H₂SO₄ a la reacción con el modo de medición de pH en continuo. El ajuste de pH debe ser rápido para que no pasen más de 2-3 minutos en agitación rápida.

Nota: La reacción transcurre en todo momento en el vaso de precipitados con agitación actuando como reactor de mezcla perfecta (*Figura 8*).

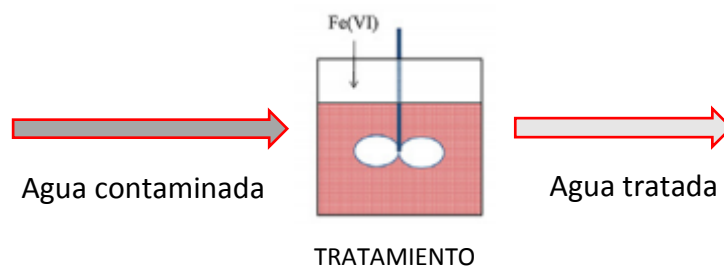


Figura 8. Esquema de la reacción en el reactor de mezcla perfecta

3.4.3 COAGULACIÓN-FLOCULACIÓN-DECANTACIÓN

Para la etapa de coagulación agitar unos 2 minutos a 400 rpm (agitación rápida). Para la etapa de floculación, dejar agitando en jar test a 40 rpm durante 20 minutos [16]. Será el momento en el que se empezarán a observar los flóculos. Finalmente, para la etapa de decantación, se deja reposar la mezcla durante 60 minutos para que decanten los flóculos.

3.4.4 FILTRACIÓN Y MEDIDA DE PARÁMETROS

Trasladar la mezcla decantada ya lista para filtrar. Se trasvasarán unos 100 ó 150 mL de la mezcla para filtrar, muestra suficiente para el posterior análisis.

Es necesario filtrar la muestra para retirar todos los sólidos/flóculos que se han generado y así no interfieran en el análisis de los parámetros

De la muestra filtrada se recogerán 40mL para medir con el TOC el carbono orgánico, y el resto para medir la absorbancia, tanto a la longitud de onda de la cafeína como a la longitud de onda del hierro VI (*Ver Anexo I*).

En el caso de trabajar con muestra real, se procederá de la misma manera (medida de TOC, absorbancia a la longitud de onda de la enrofloxacin y a la del Fe VI) y además, se medirá la turbidez de tanto la muestra inicial sin tratar como de la muestra tratada.

4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1 IDENTIFICACIÓN DE LA INFLUENCIA DE VARIABLES EN EL PROCESO DE OXIDACIÓN

4.1.1 OBSERVACIONES PREVIAS

Temperatura: En el presente proyecto, la temperatura de la disolución de ferrato no será un parámetro a variar ya que se supone que, para degradar la cafeína con su correspondiente tratamiento en depuradora, la temperatura del agua se mantiene constante y cercana a la experimental.

pH: Respecto al pH, por una parte, se observa que disminuir el pH desestabiliza a los iones y hace que se transformen a Fe (III). También se ha observado que disminuir el pH (tras agitación y reposo) hace que la solución se vuelva más transparente, las partículas decantan más rápidamente y se puede filtrar mucho mejor (*Ilustración 1*).

Concentración de ferrato: En cuanto a la concentración de ferrato, las disoluciones de ferrato diluidas son más estables que las concentradas (según [4]). También se reflejará en los experimentos más adelante, cuando al trabajar con 3400 mg/L de K_2FeO_4 (0,017M), la mayoría de los iones de ferrato se descomponían, es decir, no lograba degradar la cafeína, mientras que cuando se trabajaba a 17 mg/L ($8,5 \cdot 10^{-5}$) se lograba ver un porcentaje de degradación algo más significativo.

Color: El color permite obtener de forma visual cierta información entre la concentración de ferrato y el pH. Así, al aumentar la cantidad de ferrato, la disolución adoptará un color amarronado más rápidamente (*Ilustración 2*) y de la misma manera con el pH, al acidificar la solución su color retornará a un color amarillento bruscamente, indicativo de la presencia de iones Fe^{3+} (*Ilustración 3*)

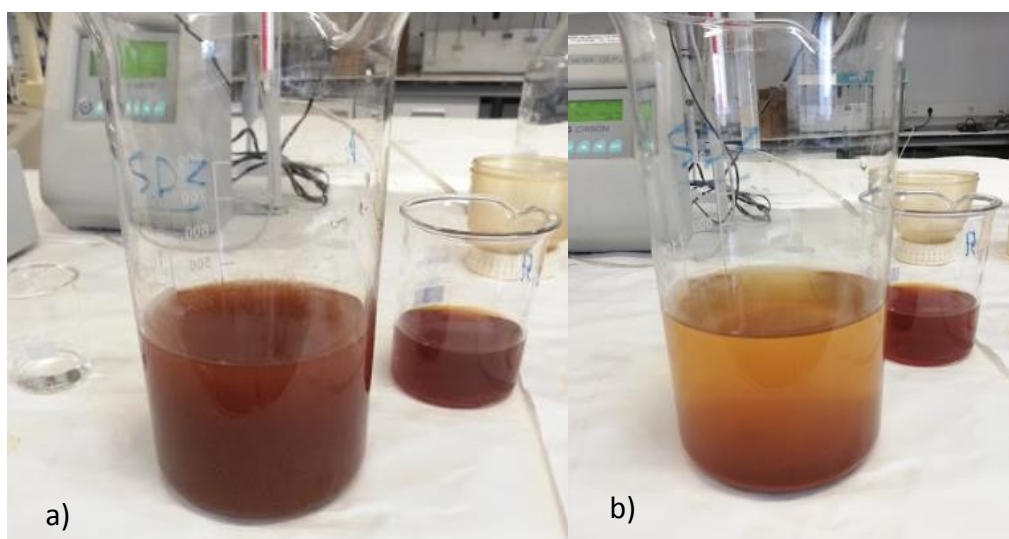


Ilustración 1. a) Disolución ferrato agitada y degradada. b) Misma disolución de a) con breve reposo de 10 min



*Ilustración 2. Degradación del ferrato conforme aumenta la concentración de ferrato.
Vaso 1: 267 mg ferrato/L; Vaso 2: 535 mg ferrato/L; Vaso 3: 800 mg ferrato/L*

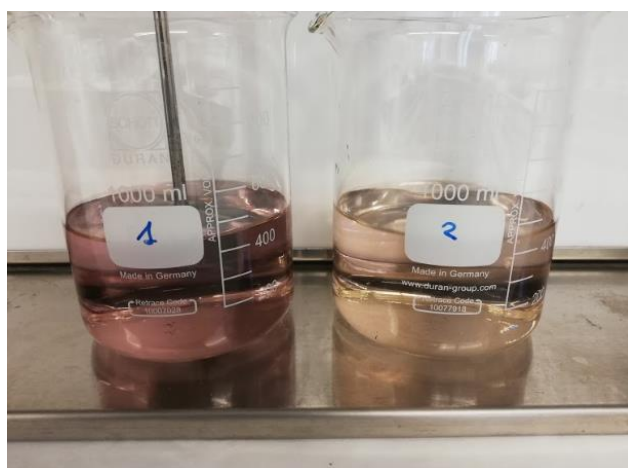


Ilustración 3. Vaso 1: Disolución 17mg ferrato potásico a pH 10,30; Vaso 2: Disolución 17mg ferrato potásico acidificado a pH 8,50

4.1.2 ANÁLISIS ESTADÍSTICO

En la siguiente *Tabla 8* se recogen los resultados de la experimentación planificada en el *Apartado 3.3.3*, siguiendo el procedimiento detallado anteriormente (*Apartado 3.4*)

El parámetro de respuesta elegido para determinar el porcentaje de reducción de la cafeína es la absorbancia. Las medidas de TOC no resultaron conclusas, pero se encuentran en el *Anexo II.II*.

Tabla 8. Resultado de los ensayos de la planificación

EXP N	[Cafeína] (mg/L)	[Ferrato](mg/L)	pH	% Reducción
1	50	17	4	3%
5	50	17	4	3%
15	35	858	6,5	71%
18	35	858	6,5	65%
4	50	1700	9	51%
8	50	1700	9	66%
9	50	17	9	76%
13	50	17	9	78%
12	20	17	9	7%
16	20	17	9	5%
2	20	1700	9	45%
3	20	1700	9	52%
10	50	1700	4	76%
17	50	1700	4	83%
6'	20	1700	4	95%
14	20	1700	4	94%
14'	20	1700	4	95%
7	20	17	4	4%
11	20	17	4	5%

Los resultados del resto de parámetros de control se muestran en el *Anexo II*.

INFLUENCIA DE VARIABLES

Partiendo de los datos de la *Tabla 8*, se realiza un análisis de influencia de variables. La pendiente indica la influencia de cada variable (*Figura 9*).

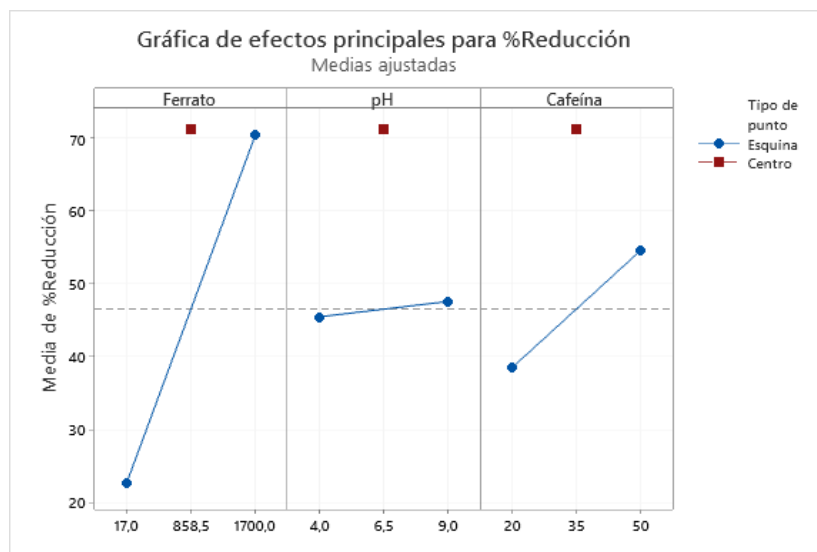


Figura 9. Gráfica de los efectos principales sobre el % de reducción de cafeína

En esta *Figura 9*, se observa que se obtienen mejores resultados de reducción de cafeína cuando su concentración es de 50 mg/L. Además, en el apartado de pH su pendiente es muy poco pronunciada por lo que significa que apenas aporta influencia. En cambio, la que mayor influencia ejerce sobre la variable respuesta es la concentración de ferrato, pues su recta es la de mayor pendiente.

INTERACCIÓN ENTRE VARIABLES

En la *Figura 10* se representan los efectos de interacción entre variables sobre el factor respuesta. En el caso de que las rectas se crucen, se puede decir que hay efecto de interacción entre esas dos variables sobre el factor respuesta.

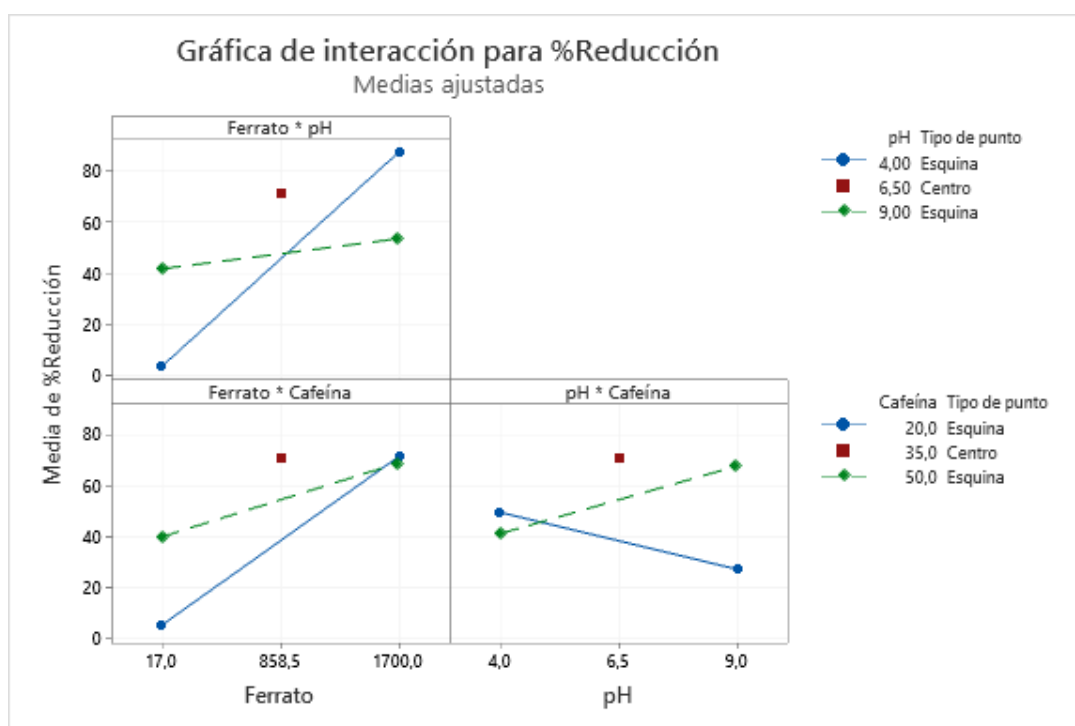


Figura 10. Gráfica del efecto de las interacciones de los factores en el % de reducción de la cafeína

De forma genérica se puede concluir que ninguna interacción entre variables se puede considerar despreciable, pues en cada una de las tres secciones las rectas se cruzan. La cuantificación de estos efectos entre variables se puede observar en el Diagrama de Pareto.

DIAGRAMA DE PARETO

En el siguiente diagrama (*Figura 11*) se muestran los efectos estandarizados de cada variable y de la combinación de ellas sobre la variable respuesta.

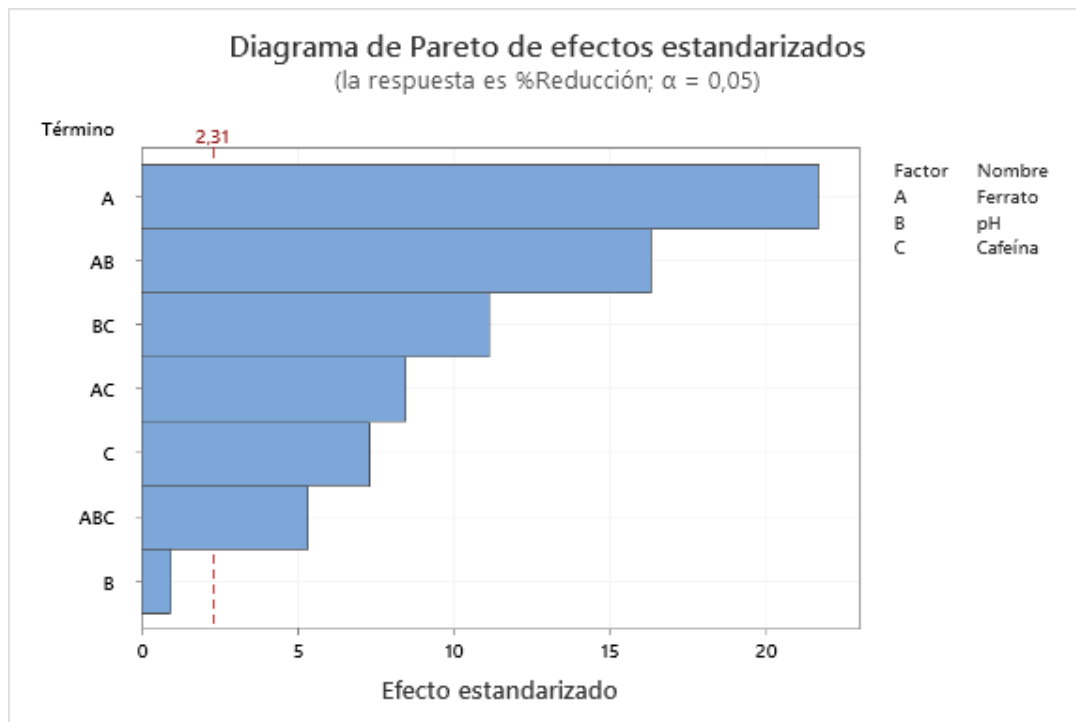


Figura 11. Diagrama de Pareto

El efecto más significativo sobre la variable respuesta es la cantidad de ferrato, seguido de la interacción entre el pH y la cantidad de ferrato y también, aunque en menor medida, el efecto de la interacción entre el pH y la cantidad de cafeína.

Es aquí donde se justifica la elección de los experimentos para la matriz de agua real. Debido a la poca influencia de las variables pH y cafeína que se observa en el diagrama de Pareto, es de esperar que se mantengan constantes y sólo se varíe la concentración de ferrato. Para los ensayos, se escoge como valor de concentración de cafeína 20 mg/L pues los resultados ofrecen menor desviación estándar (ver *Apartado 3.3.1*), y se escoge el valor de pH del agua de salida de la depuradora, 7-8.

4.2 ELIMINACIÓN DE CAFEÍNA SEGÚN CANTIDAD DE FERRATO. MATRIZ SINTÉTICA.

Para disoluciones de 20 y 50 mg/L de cafeína, se ha obtenido una media de eliminación de cafeína en la matriz acuosa sintética del 50,90 % para pH 4 y del 47,59% para pH 9. Las condiciones para la que se ha obtenido el mayor valor de eliminación, 95,09%, ha sido para ferrato 1700 mg/L, cafeína 20 mg/L y pH 4 (Ver *Figura 13 y 14*).

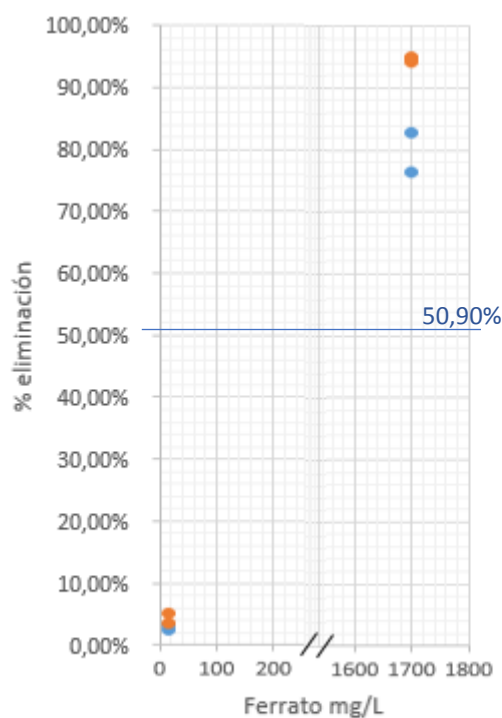


Figura 12. Eliminación de cafeína para las distintas dosis de ferrato a pH 4

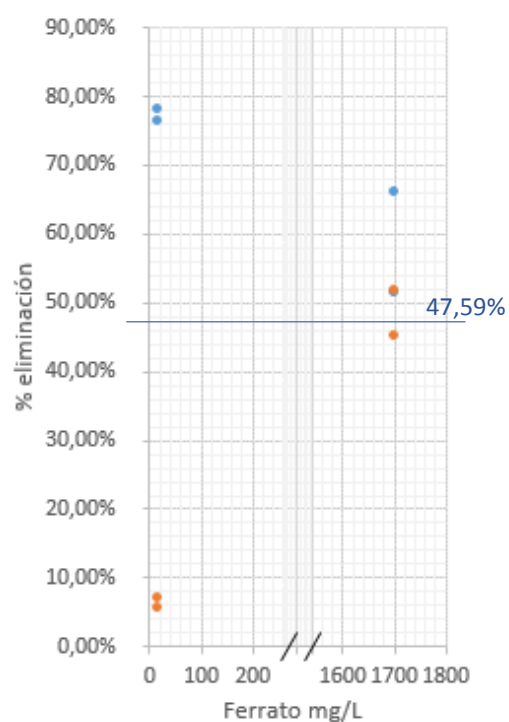


Figura 13. Eliminación de cafeína para las distintas dosis de ferrato a pH 9

4.3 ELIMINACIÓN DE ENROFLOXACINA SEGÚN CANTIDAD DE FERRATO. MATRIZ ACUOSA REAL.

Para el caso del segundo objetivo del presente proyecto, los resultados se muestran en la *Tabla 9*.

Una vez más, el parámetro de respuesta elegido para determinar el porcentaje de reducción de la enrofloxacin es la absorbancia. Los valores obtenidos del resto de parámetros de control se encuentran en el *Anexo II*.

Tabla 9. Porcentaje de reducción de enrofloxacin para los experimentos con agua real

EXP N	[Enrofloxacin] (mg/L)	[Ferrato](mg/L)	pH	%reducción
1	20	17	8	11,85%
2	20	1700	8	91,13%
3	20	858,5	7	84,64%
4	20	400	7	65,53%

Para facilitar el tratamiento los valores de pH inicial antes de la reacción están entre 7 y 8 (*Anexo II.VI.I*), por lo que, como ya se comentó anteriormente, no se hará casi uso de reactivo a la hora de ajustar el pH, algo beneficioso por tratarse de un agua real.

Observando los resultados, nuevamente a mayor cantidad de ferrato mayor es la reducción de fármaco. Si se realiza una aproximación del pH a $7,5 \pm 0,5$, se obtiene la relación del porcentaje de reducción de enrofloxacin frente a la cantidad de ferrato (*Figura 14*):

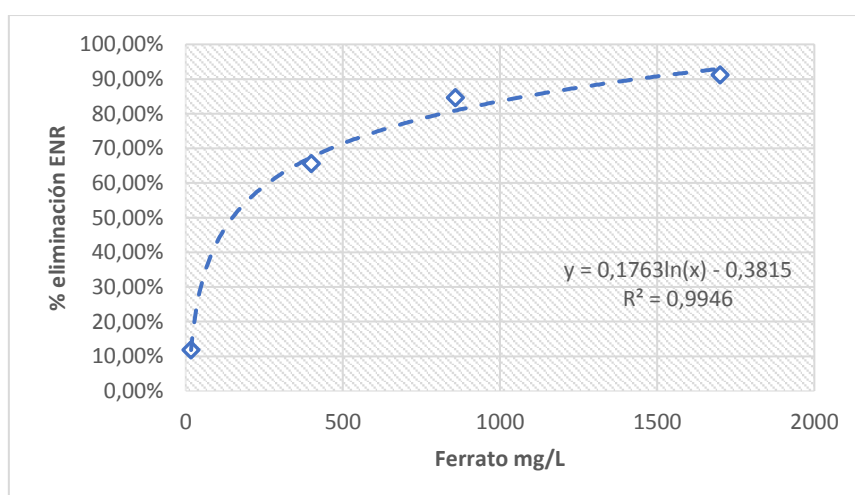


Figura 13. Resultados experimentales para 20 mg/L de ENR en matriz de agua real (pH $7,5 \pm 0,5$)

Una vez representada esta relación, resulta que tiene tendencia logarítmica ($y = 0,1763\ln(x) - 0,3815$; $R^2 = 0,9946$), por lo que se podría estimar el porcentaje de eliminación de enrofloxacin para cualquier concentración de ferrato añadida.

Para concluir con los resultados, se hará una comparativa con resultados de otros autores que han estudiado también el uso de ferrato en tratamiento de aguas. Por otro lado, también resulta interesante hacer otra comparación de la eficacia que tiene el proceso de oxidación con ferrato respecto a otros procesos electroquímicos, como la electrooxidación, la oxidación anódica y Fenton.

Pues bien, los resultados de este estudio resultan coherentes respecto a otros estudios que usan ferrato para degradar fármacos. Para el caso de JiaQian J. y Zhengwei Z. (2013), eliminaron mayor cantidad de fármaco (ciprofloxacina) con mayores dosis de ferrato (hasta 60 % para dosis bajas y hasta 80% con dosis altas). De la misma manera con el pH, eliminaron más ciprofloxacina con pH inferiores a 8, y su óptimo para el caso de ibuprofeno fue pH 4 [16].

En el caso de otros procesos electroquímicos para eliminar contaminantes emergentes [5], [20], [21], resultó que degradaron hasta un 71%, un 51% y un 79,34%, respectivamente. Por lo tanto, si se manejan adecuadamente las condiciones del tratamiento, los rendimientos de este método resultan más prometedores frente a otros.

4.4 INSTALACIÓN PARA UNA ESTACIÓN DEPURADORA DE AGUAS RESIDUALES. REGENERACIÓN DEL AGUA.

Ya visto el procedimiento en el laboratorio y sus resultados, se puede ajustar a una escala mayor. En la *Figura 15* se muestra un esquema de tratamiento de agua adicional al que se haría en una EDAR, una vez el agua ya está depurada y que puede ser adoptado para el tratamiento con ferrato de potasio.

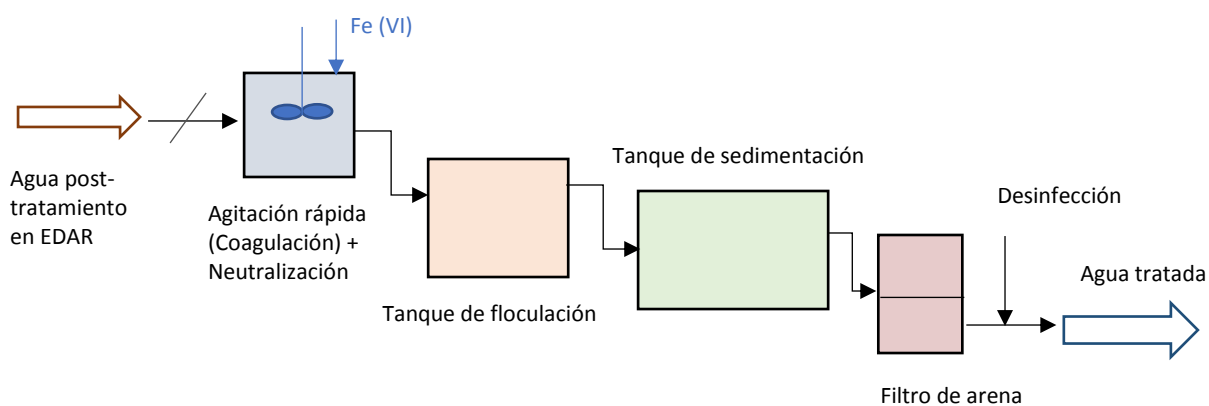


Figura 14. Esquema de una planta de tratamiento tradicional de agua (regeneradora).

Para una mejor comprensión de la planta, se compara cada elemento de la planta con su elemento en el laboratorio. Así pues:

- Reactor \equiv Vaso de precipitados de 1L con su correspondiente agitador.
- Tanque de floculación \equiv mismo vaso de precipitados de 1L trasladado al jar-test a bajas revoluciones durante 20 min.
- Tanque de sedimentación \equiv mismo vaso de precipitados de 1L dejando sedimentar durante 60 min.

- Filtro de arena \equiv Trasbase del agua a través del frasco para filtrar con un filtro de $0,45\mu\text{m}$.
- Desinfección: Para asegurar que el agua está libre de patógenos, se añade una pequeña cantidad de cloro (hipoclorito de sodio es el más usado).

Aparte de la finalidad con la que se usa el ferrato (VI) en este proyecto, puede ser interesante su aplicación para regeneración de aguas. El ferrato de potasio es también efectivo para eliminar simultáneamente la turbidez, los contaminantes emergentes, degradar la materia orgánica natural (NOM) e inactivar los indicadores bacterianos de una sola dosis [8]. Así, conseguiría una calidad mínima establecida por legislación para poder ser reutilizada en diferentes ámbitos, algo que resulta de gran importancia para la preservación y el uso eficiente de los recursos hídricos.

Los posibles inconvenientes que se plantean es la gestión de lodo generado y el coste del tratamiento si se necesita tratar caudales altos.

5 CONCLUSIONES

En todo lo expuesto anteriormente, se ha podido llegar a las siguientes conclusiones:

- Para el diseño factorial, la mayor influencia sobre el porcentaje de eliminación de cafeína es la concentración de ferrato. Este factor da mejores rendimientos cuando se trabaja a 1700 mg/L, obteniendo hasta un 95,09%. Los siguientes factores de influencia son la interacción entre el pH y la cantidad de ferrato y, en menor medida, el efecto de la interacción entre el pH y la cantidad de cafeína. Esto tiene sus ventajas, pues tanto el pH como la cantidad de ferrato son variables que se podrían controlar a la hora de poner en marcha la planta de tratamiento.
- Cuanto más concentrada es la disolución en ferrato mayor es el pH inicial al inicio de la reacción, por lo que el ajuste a pH neutro implicará mayor uso de ácido y no es lo deseable desde el punto de vista salubre.
- Mediante el tratamiento propuesto se alcanza una reducción total de la turbidez del agua de salida de depuración tras la sedimentación de los flóculos formados.
- La aplicación del proceso a un agua real produce un 91,13% de reducción de ENR para 1700 mg/L añadidos de ferrato, pero lo interesante fue conseguir un 84,64% de reducción de ENR usando la mitad de ferrato (858 mg/L), lo que supone menos generación de lodos de hierro y menos coste del tratamiento. A todo esto, se añade que no se tuvo que ajustar apenas el pH por lo que se ahorra también en uso de reactivos y en tiempo.
- La composición del agua a tratar es muy importante, ya que no se degradará tanto antibiótico en presencia de especies más fácilmente oxidables que si no están presentes.
- Este estudio demuestra que el tratamiento con ferrato (VI) tiene potencial como tecnología adicional al diseño convencional de tratamiento de agua residual para eliminar contaminantes emergentes (fármacos). A parte su característica oxidante para eliminar la materia orgánica natural (NOM), también tiene capacidad para eliminar la turbidez y los patógenos (desinfección) [8] así que puede ser utilizado como reactivo en una planta regeneradora de aguas con grandes rendimientos, una gran apuesta para garantizar el uso sostenible del agua y del medio ambiente en general.

6 BIBLIOGRAFÍA

- [1] Jia-Qian Jiang, Barry Lloyd; "Progress in the development and use of ferrate(VI) salt as an oxidant and coagulant for water and wastewater treatment" University of Surrey, UK. *Water Research* 36 (2002) 1397–1408.
- [2] Wood RH. The heat, free energy and entropy of the ferrate(VI) ion. *J AmChemSoc* 1958;80:2038–41.
- [3] Johnson MD, Sharma KD. Kinetic and mechanism of the reduction of ferrate by one-electron reductants. *Inorg ChimActa* 1999;293:229–33.
- [4] Schreyer JM, Ockerman LT. Stability of the ferrate(VI) ion in aqueous solution. *Anal Chem* 1951;23:1312–4.
- [5] Tornos S. (2015) Aplicación de procesos Fenton para la reducción de cafeína en aguas. Proyecto fin de grado. Universidad de Zaragoza.
- [6] J.L. Otero, O.N Mestorino, J.O. Errecalde; "Enrofloxacin: una fluorquinolona de uso exclusivo en veterinaria" Universidad Nacional de Litoral, Santa Fe. *Analecta Veterinaria*, 2001; 21, 1:31-41.
- [7] L. Damià, M.J. López; "Contaminación y calidad química del agua: el problema de los contaminantes emergentes." Instituto de Investigaciones Químicas y Ambientales -CSIC (Barcelona).
- [8] H.Zhang et al; "One-step Ferrate(VI) treatment as a core process for alternative drinking water treatment". *Chemosphere* 242 (2020) 125134.
- [9] M. C. RAND, A. E. GREENBERG, and M. J. TARAS, Standard methods for the examination of water and wastewater. 14th edition. Prepared and published jointly by American Public Health Association, American Water Works Association, and Water Pollution Control Federation., 1976.
- [10] Manual HI 83099. Manual de Instrucciones Series C 99 y C 200 Fotómetros Multiparámetro de Sobremesa. Hanna Instruments Inc., Woonsocket, Rhode Island, 02895, USA.
- [11] Calidad del agua. Determinación de la turbidez. Parte 1: Métodos cuantitativos. (ISO 7027-1:2016). AENOR Madrid, Noviembre 2016.
- [12] Manual d Instrucciones Turbidímetro microprocesado de sobremesa LP 2000. Hanna Instruments Inc., Woonsocket, Rhode Island, 02895, USA.
- [13] PC-Controlled Total Organic Carbon Analyzer TOC-VCPH/CPN & TOC-Control V Software User Manual. Shimadzu Corporation 2003. Kioto, Japan.

- [14] García E. et al; "Extracción y cuantificación de cafeína mediante espectroscopía UV-Visible en café, té y cacao". Departamento de Tecnología de Alimentos. Universidad de Valencia, 2018
- [15] Calle Aznar; "Determinación analítica de la cafeína en diferentes productos comerciales". Trabajo de fin de carrera. Universidad de Cataluña, 2011.
- [16] Jiang J, Zhou Z (2013) Removal of Pharmaceutical Residues by Ferrate(VI). PLoS ONE 8(2): e55729. doi:10.1371/journal.pone.0055729
- [17] Soporte de Minitab® 18.
- [18] Bielski, B. H. J. (1990). [4] *Generation of iron(IV) and iron(V) complexes in aqueous solutions. Methods in Enzymology, 108–113.* doi:10.1016/0076-6879(90)86096-e.
- [19] Dafouz Ramírez R., Valcárcel Rivera, Y. ; "Cafeína como contaminante ambiental" Rev. Toxicol (2017) 34: 136- 142.
- [20] Pardo Carranza, J.; "Investigación de la aplicación de procesos electroquímicos para la descontaminación de aguas residuales y lixiviados". Trabajo de fin de Máster. Universidad de Zaragoza, 2017.
- [21] García Coloma, N. "Procesos electroquímicos de oxidación avanzada en el tratamiento de aguas". Trabajo Fin de Grado. Universidad de Zaragoza, 2019.
- [22] Aguilar, M.I.; Sáez, J; Lloréns, M.; Soler, A.; Ortuño, J.F.; "Tratamiento físico-químico de aguas residuales: coagulación-floculación" Universidad de Murcia. Servicio de Publicaciones, 2002.
- [23] Talaiekhosania, A.; Reza Talaeib, M.; Rezaniac, S.; "An overview on production and application of ferrate (VI) for chemical oxidation, coagulation and disinfection of water and wastewater". Journal of Environmental Chemical Engineering. Volume 5, Issue 2, April 2017, Pages 1828-1842.
- [24] W.T. Carpenter, Sodium nitrate used to control nuisance, Water Works Sewerage 79 (1932) 175–176.
- [25] H. Heukeleleian, Effect of the addition of sodium nitrate to sewage on hydrogen sulphide production and BOD reduction, Sewage Works 15 (1943) 255–261.
- [26] L.A. Allen, The effect of nitro-compounds and some other substances on production of hydrogen-sulphide by sulphate reducing bacteria in sewage, Proceedings of the Society for Applied Bacteriology (Blackwell Publishing Ltd) 2 (2) (1949) 26–38.

- [27] G.H. Chen, D.H.W. Leung, Utilization of oxygen in a sanitary gravity sewer, *Water Res.* 34 (15) (2000) 3813–3821.
- [28] A. Talaiekhosani, Z. Eskandari, M. Bagheri, M.R. Talaie, Removal of H₂S and COD by using UV, Ferrate and UV/Ferrate from municipal wastewater in continuous condition, *J. Hum. Environ. Health Promotion* 2 (1) (2017).
- [29] R.A. Poduska, B.D. Anderson, Successful storage lagoon odor control, *J. (Water Pollut. Control Fed.)* 53 (1981) 299–310.
- [30] ASCE, *Sulfide in Wastewater Collection and Treatment Systems Manuals and Reports on Engineering Practice* 69, American Society of Civil Engineers, New York, 1989.
- [31] A. Talaiekhosani, M. Salari, M.R. Talaei, M. Bagheri, Z. Eskandari, Formaldehyde removal from wastewater and air by using UV, ferrate(VI) and UV/ferrate(VI), *J. Environ. Manage.* 184 (2016) 204–209.
- [32] P. Jameel, The use of ferrous chloride to control dissolved sulfides in interceptor sewers, *J. (Water Pollut. Control Fed.)* 61 (2) (1989) 230–236.
- [33] M. Henze, P. Harremoës, J. la Cour Jansen, E. Arvin, *Wastewater Treatment: Biological and Chemical Processes*, second ed., Springer, Berlin, 1997.
- [34] A.L. Araújo, R. De Oliveira, D.D. Mara, H.W. Pearson, S.A. Silva, Sulphur and phosphorus transformations in wastewater storage and treatment reservoirs in northeast Brazil, *Water Sci. Technol.* 42 (10–11) (2000) 203–210.
- [35]] M. Tomar, T.H.A. Abdulah, Evaluation of chemicals to control the generation of malodorous hydrogen sulfide in waste water, *Water Res.* 28 (12) (1994) 2545–2552.
- [36] N.A. Padival, J.S. Weiss, R.G. Arnold, Control of *Thiobacillus* by means of microbial competition: implications for corrosion of concrete sewers, *Water Environ. Res.* 67 (2) (1995) 201–205.
- [37]] M. Nemati, G.E. Jenneman, G. Voordouw, Impact of nitrate-mediated microbial control of souring in oil reservoirs on the extent of corrosion, *Biotechnol. Progr.* 17 (5) (2001) 852–859.
- [38] M. Nemati, G.E. Jenneman, G. Voordouw, Mechanistic study of microbial control of hydrogen sulfide production in oil reservoirs, *Biotechnol. Bioeng.* 74 (5) (2001) 424–434.
- [39] A. Æsøy, S.W. Østerhus, G. Bentzen, Controlled treatment with nitrate in sewers to prevent concrete corrosion, *Water Sci. Technol.: Water Supply* 2 (4) (2002) 137–144.

- [40] S. Okabe, T. Itoh, H. Satoh, Y. Watanabe, Analyses of spatial distributions of sulfate-reducing bacteria and their activity in aerobic wastewater biofilms, *Appl. Environ. Microbiol.* 65 (11) (1999) 5107–5116.
- [41] S. Okabe, T. Ito, H. Satoh, Y. Watanabe, Effect of nitrite and nitrate on biogenic sulfide production in sewer biofilms determined by the use of microelectrodes, *Water Sci. Technol.* 47 (11) (2003) 281–288.
- [42] S. Okabe, C.M. Santegoeds, D. De Beer, Effect of nitrite and nitrate on in situ sulfide production in an activated sludge immobilized agar gel film as determined by use of microelectrodes, *Biotechnol. Bioeng.* 81 (5) (2003) 570–577.
- [43] M.A. Fulazzaky, A. Talaiekhosani, M.Z.A. Majid, M. Ponraj, A. Goli, Evaluation of gas retention time effects on the bio-trickling filter reactor performance for treating air contaminated with formaldehyde, *RSC Adv.* 3 (38) (2013) 17462–17468.
- [44] A. Talaiekhosani, M. Ali Fulazzaky, M. Ponraj, M.Z. Abd Majid, Removal of formaldehyde from polluted air in a biotrickling filter reactor, *Desalin. Water Treat.* 52 (19–21) (2014) 3663–3671.
- [45] A. Talaiekhosani, M. Bagheri, A. Goli, M.R. Talaei, An overview on application of ferrate (VI) for chemical oxidation, coagulation and disinfection of water and wastewater, in Jundishapur, *J. Health Sci.* 8 (3) (2016) e34904.
- [46] A. Talaiekhosani, M.A. Fulazzaky, M. Ponraj, Z.M. Abd Majid, Formaldehyde from production to application, 3th Conference of Application of Chemistry in Novel Technologies, Iran, Isfahan, 2013.
- [47] J.S. Mattice, H.E. Zittel, Site-specific evaluation of power plant chlorination, *J. (Water Pollut. Control Fed.)* (1976) 2284–2308.
- [48] Vela Murillo, I. “Evaluación del efecto de un vertido de una industria de quesos en Calatayud sobre el medio receptor”. Universidad de Zaragoza, 2020.

ANEXOS

ANEXO I. METODOLOGÍA ANALÍTICA FISICO-QUÍMICA

I.I pH

El pH es un coeficiente que indica el grado de acidez o basicidad de una solución acuosa. Su escala normalmente tiene valores desde 0 a 14 (la mayoría de soluciones entran en este rango), sin embargo es posible encontrar soluciones con un pH menor a 0 o mayor a 14. Cualquier valor menor a 7,0 es ácido y cualquier valor mayor a 7,0 es básico o alcalino.

Su fundamento se basa en la medición de iones H^+ presente en la disolución mediante un electrodo de vidrio que es sensible a los iones hidrógeno, y se cuantifica con la siguiente ecuación (Ecuación 1):

$$pH = -\log[H^+] \quad [Ec. 1]$$

La metodología empleada para su medición se basa en el método estandarizado 4500-HB del Standard Methods [9]. El pH-metro (marca *CRISON*, modelo *GLP 21*) previamente debe ser calibrado con disoluciones tampón de 7,00 y 9,21. El pH-metro también tiene una sonda de temperatura para que se realice la medida del pH conjuntamente. Es importante ya que el pH también depende de la temperatura.

I.II Carbono orgánico total (TOC)

El carbono orgánico total (TOC) es un método de medida de la cantidad de carbono en una muestra líquida, es decir, mide el carbono de tanto sustancias orgánicas como en suspensión. Así, se puede indicar el cuantificar el contenido de materia orgánica del agua residual a tratar.

El aparato de medida es un analizador de la marca *Shimazu* modelo *TOC-VCSH* siguiendo el método 5310-B [9]. Mide las cantidades de carbono total (TC), carbono inorgánico (IC) y carbono orgánico total (TOC). La relación entre ellos es expresada como:

$$TOC = TC - IC \quad [Ec. 2]$$

Para la medida de TC, la muestra se introduce en el tubo de combustión de TC donde se quema, consecuentemente, el carbono total se convierte en dióxido de carbono. Los productos de combustión van a un deshumificador electrónico para enfriar e hidratar el gas. A continuación, pasa por un filtro para eliminar los halógenos y seguidamente a una célula de un analizador infrarrojo para detectar la cantidad de dióxido de carbono. La

señal que detecta el software TOC-Control V es proporcional a la concentración de TC de la muestra, mediante la curva de calibración que expresa matemáticamente esa relación.

Para la medida del IC se dispone de ácido clorhídrico par obtener un pH menor que 3 y así todos los carbonatos son convertidos a dióxido de carbono. Este gas que permanece disuelto se volatiliza usando N_2 o aire libre de CO_2 a través de la muestra acidificada. Por último, el gas es conducido al analizador infrarrojo. El valor de IC se cuantifica análogamente al TC. [13]

En la *Figura 16* se muestra el diagrama de flujo del funcionamiento anteriormente comentado.

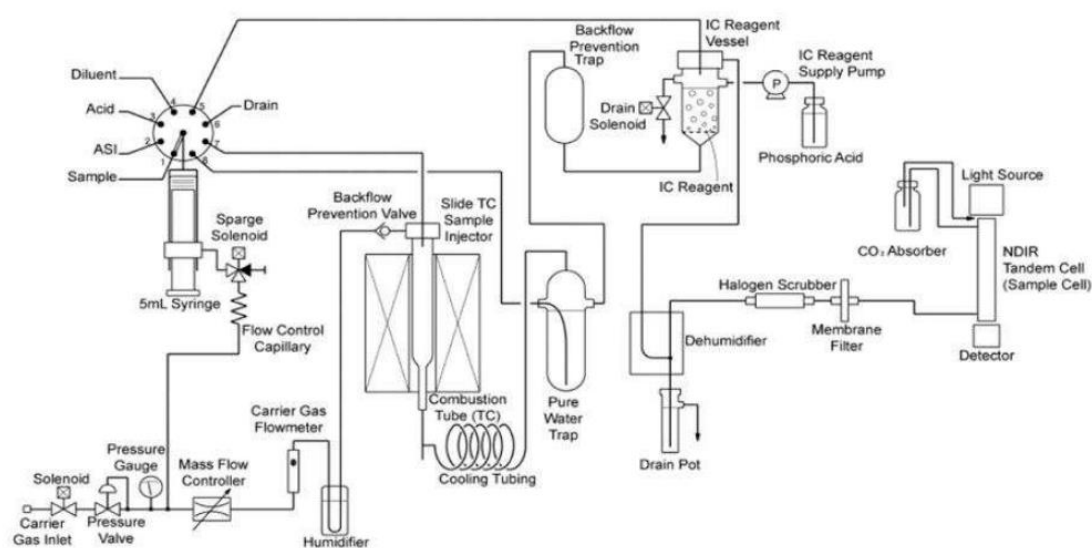


Figura 15. Diagrama de flujo del medidor TOC-V

I.III Hierro total disuelto

Se conoce como hierro total disuelto a la cantidad de iones de Hierro (Fe II, Fe III) que se encuentran en una disolución acuosa. Se utilizan test kits de Hanna determinan los niveles de hierro total en agua mediante un método colorimétrico.

Primero, todos los iones férricos se reducen a iones ferrosos. Seguidamente, la fenantrolina, para rango alto, o la 2, 4, 6-tri(2-piridil)-s-triazina (TPTZ), para rango bajo, complexa con el ion ferroso hasta formar una solución de color naranja (ver *Tabla 10*). Finalmente, la intensidad del color de la disolución determina la concentración de hierro. [10]

Las medidas se realizan en un fotómetro multiparamétrico (Hanna Instruments modelo HI 83099) siguiendo el modelo 3500-Fe.B [9]

Tabla 10. Reactivos para el fotómetro HI 83099 para análisis de aguas

REFERENCIA	DESCRIPCIÓN	RANGO	MÉTODO
HI93721-01	Reactivos para HIERRO R.ALTO	0 a 5mg/L	Fenantrolina
HI93746-01	Reactivos para HIERRO R.BAJO	0 a 400 µg/L	TPTZ

Para comparar los resultados, se puede determinar el porcentaje de hierro que hay en una molécula de reactivo según la Ecuación, ver *Tabla 11*:

$$\% Fe_{inicial} = \frac{n^{\circ} \text{ átomos Fe}}{\text{molécula de K}_2\text{FeO}_4} \cdot \frac{PM_{Fe}}{PM_{K_2FeO_4}}$$

Y a continuación, determinar la cantidad de hierro inicial disuelto en la matriz antes del tratamiento teniendo en cuenta además la pureza y la solubilidad del reactivo.

Tabla 11. Contenido de hierro en la molécula de Ferrato de Potasio (K_2FeO_4)

PM K_2FeO_4 (g/mol)	198,039	P.At.K (g/mol)	39,098
%Fe	28,199	P.At.Fe (g/mol)	55,845
		P.At.O (g/mol)	15,999

I.IV Concentración de cafeína

Para cuantificar la concentración de cafeína se usa el espectrofotómetro de marca Helio modelo *UV-VIS ThermoSpectronic* que otorga una señal de absorbancia con la cual se puede establecer una relación matemática entre la cantidad de cafeína y la absorbancia, es decir, la curva de calibrado. De esta manera, se pueden observar las reducciones conseguidas en la concentración, obteniendo el porcentaje de reducción por comparación de la concentración final con la inicial (*Ecuación 3*) o por comparación de la señal inicial con la final (*Ecuación 4*).

$$\% \text{ degradación de cafeína} = 100 - \left(\frac{[cafeína]_{final}}{[cafeína]_{inicial}} \right) \quad [Ec. 3]$$

$$\% \text{ degradación de cafeína} = 100 - \left(\frac{[abs]_{final}}{[abs]_{inicial}} \right) \quad [Ec. 4]$$

I.IV.I ESPECTROSCOPIA UV-VIS

Los métodos espectroscópicos se instauran en función de la región del espectro electromagnético.

El principio de la espectroscopia es la interacción de la energía electromagnética con la materia y se fundamenta en medir la radiación monocromática absorbida por una molécula o elemento cuando se desplaza electrónicamente a capas superiores. La transición determina la región del espectro en la que absorbe la radiación.

Para medir la absorbancia de la cafeína, hay que situarse en la región UV-Visible del espectro (*Figura 17*). Se rige por la Ley de Lambert-Beer.

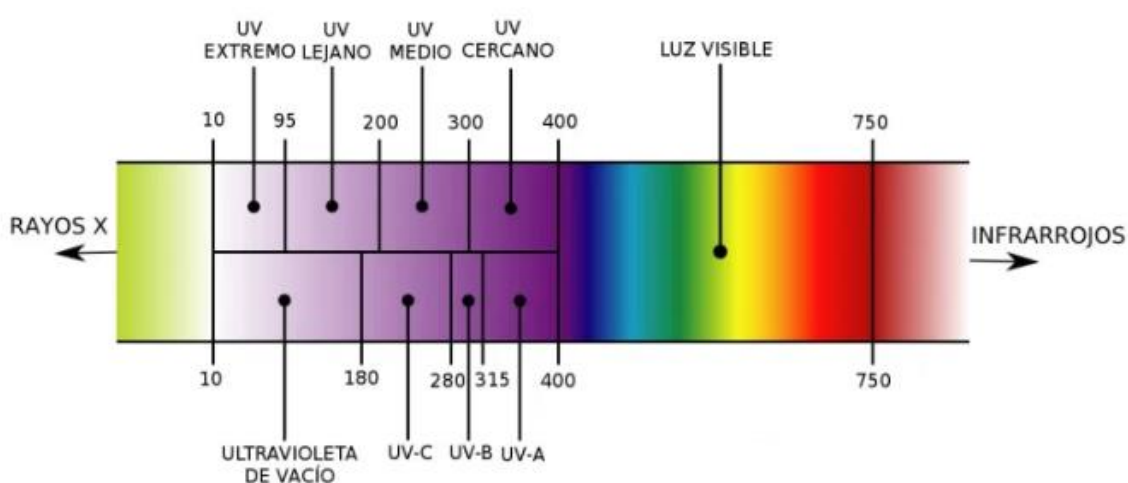


Figura 16. Región UV-Vis del espectro electromagnético

Ley de Lambert-Beer:

Una muestra de espesor b sometida a una fuente de radiación a una longitud de onda seleccionada y una energía radiante I_0 , absorbe esa radiación siendo menor la energía una vez atravesada la muestra, produciendo otra energía radiante llamada I . El cociente de estas dos energías es la transmitancia, T (*Ecuación 5*).

$$T = \frac{I}{I_0} \quad [Ec. 5]$$

La absorbancia se puede definir como el logaritmo de la transmitancia cambiado de signo (*Ecuación 6*):

$$Absorbancia = \log \frac{I_0}{I} = -\log(T) \quad [Ec. 6]$$

Si la muestra no absorbe radiación, la transmitancia es de 1 (100%), lo que significa absorbancia nula. De manera contraria, si la transmitancia es 0,001 (1%), es decir, que la energía que sale de la celda es mucho menor que la incidente inicialmente, la absorbancia es de 2. Con este razonamiento, es habitual decir que el valor de absorbancia oscile entre 0 y 2.

Como esquema de funcionamiento, se muestra la *Figura 18* [15]:

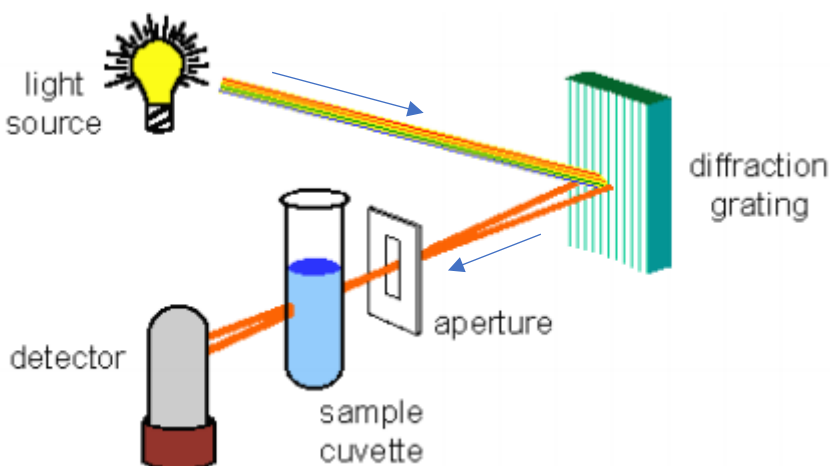


Figura 17. Esquema y componentes del espectrofotómetro UV-Visible

I.IV.I ESPECTRO UV-VIS DE LA CAFÉINA

Antes de la calibración se realiza un barrido en todo el espectro para determinar la longitud de onda a la que absorbe la cafeína. Se analizó el barrido para cuatro muestras: 4, 8, 16, 24 y 32 mg/l de cafeína [14]. En la *Figura 19*, se puede observar que la longitud de onda a la que absorbe la cafeína es de 272,5 nm. En el espectrofotómetro se fijará el valor de 272 nm.

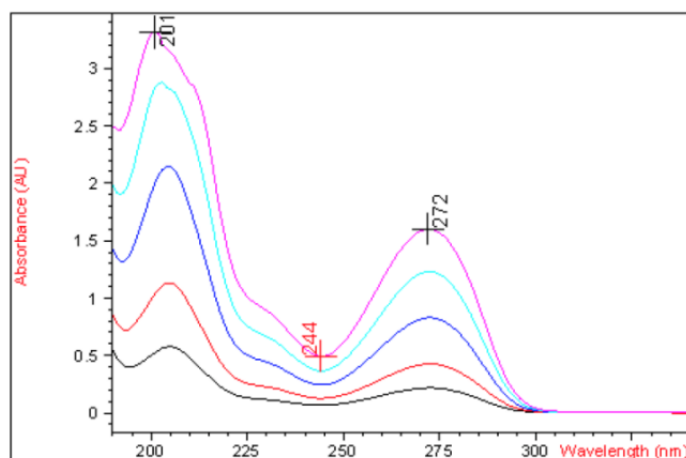


Figura 18. Espectro de absorción de los patrones de cafeína.

I.IV.I CURVA DE CALIBRADO DE LA CAFEÍNA

Para la calibración, partiendo de una disolución madre de 20 mg/L se preparan 7 disoluciones en el rango 1 a 20 mg/L, y se prepara otra disolución 30 mg/L. En total 8 puntos.

En la *Tabla 12* se recogen las medidas de absorbancia obtenidas para cada disolución preparada. Con la representación de la absorbancia (eje y) frente a su concentración (eje x) se obtiene una recta (*Figura 20*), cuya ecuación sirve de herramienta para conocer la concentración de cafeína conocida la absorbancia.

Tabla 12. Diluciones para el calibrado del espectrofotómetro y medida de absorbancia

[Cafeína] mg/L	Porción de disolución	Porción de agua destilada	Medida 1	Medida 2	Absorbancia
30	1	0	1,56	1,60	1,58
20	1	0	1,033	1,040	1,036
15	3	1	0,778	0,781	0,780
13,33	2	1	0,683	0,687	0,685
10	1	1	0,522	0,520	0,521
6,67	1	2	0,349	0,347	0,348
5	1	3	0,263	0,261	0,262
1	1	19	0,052	0,052	0,052

Ecuación de la recta:

$$y = 0,0524x - 0,0032$$

Coefficiente de determinación (R^2):

$$R^2 = 0,9998$$

Límite detección 0,3 mg/L

Límite de cuantificación 1,1 mg/L

Coefficiente de variación 1% [15]

Como ya se ha comentado en el apartado I.IV.II, la medida de absorbancia será fiable cuando se encuentre entre 0 y 2. En el caso de que sea superior a 2, la concentración de cafeína será muy alta para poder ser medible su absorbancia sin oscilaciones. El valor límite de cafeína al que se puede llegar, según la *Tabla 12*, estará en torno a 40 mg/L. Por lo que se recomienda que si se va a trabajar con concentraciones superiores, antes de medir la absorbancia, se diluya. Así, si se ha diluido a 1/2, el valor de absorbancia que se observe hay que multiplicarlo por 2, si se diluye a 1/3 multiplicarlo por 3, si se diluye a 1/4 multiplicarlo por 4, etcétera.

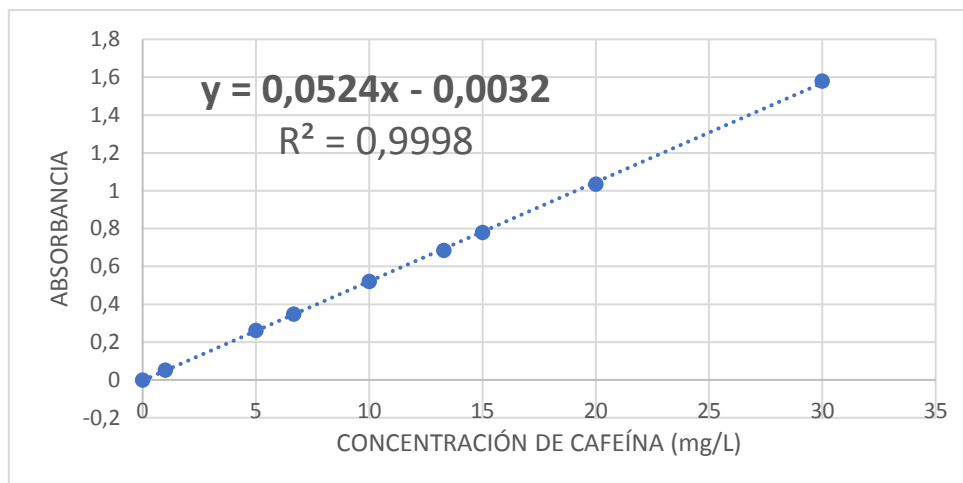


Figura 19. Recta de calibrado de la cafeína para el espectrofotómetro

I.V Concentración de enrofloxacin

Igualmente para saber cuánta enrofloxacin se degrada se trabaja con el mismo equipo, principio de funcionamiento y fundamentos que en el apartado I.III.

Para la enrofloxacin, los ensayos son con la matriz de agua de la salida de la EDAR, por lo que medir inicialmente la enrofloxacin para obtener su valor de concentración inicial, no asegura que sea ese el valor real, ya que el color del agua depurada interfiere en el valor de la absorbancia. Esto hace que para determinar el porcentaje de degradación de enrofloxacin se prescinda de la ecuación 3 (sustituyendo [cafeína] por [enrofloxacin]) y, por consecuencia, de la recta de calibrado. La forma de cuantificarla será, por tanto, con la Ecuación 7:

$$\% \text{ degradación de enrofloxacin} = 100 - \left(\frac{[abs]_{final}}{[abs]_{inicial}} \right) \quad [Ec. 7]$$

I.V.I ESPECTRO UV-VIS DE LA ENROFLOXACINA

Se analizó el barrido para cuatro muestras: ENR añadiendo ferrato, sólo ENR, sólo ferrato y un blanco.

En la Figura 21, se puede observar que la longitud de onda a la que absorbe la cafeína es de 271 nm.

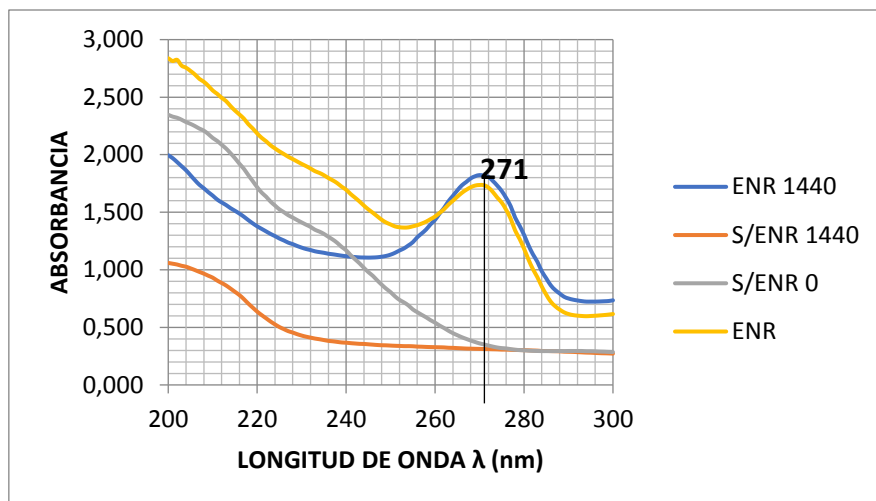


Figura 20. Espectro de absorbancia para los patrones de ENR

I.V.II RECTA DE CALIBRADO DE LA ENROFLOXACINA

De la misma manera que para la cafeína, se prepararon 4 muestras patrón de 5, 10, 15 y 20 mg/L. En la *Tabla 13* se recogen las medidas de absorbancia obtenidas para cada disolución preparada. La curva de calibrado se visualiza en la *Figura 22*.

Tabla 13. Datos para el calibrado de la ENR. Medidas de absorbancia para los diferentes patrones

Enrofloxacin	Absorbancia
0	0
5	0,253
10	0,52
15	0,779
20	1,062

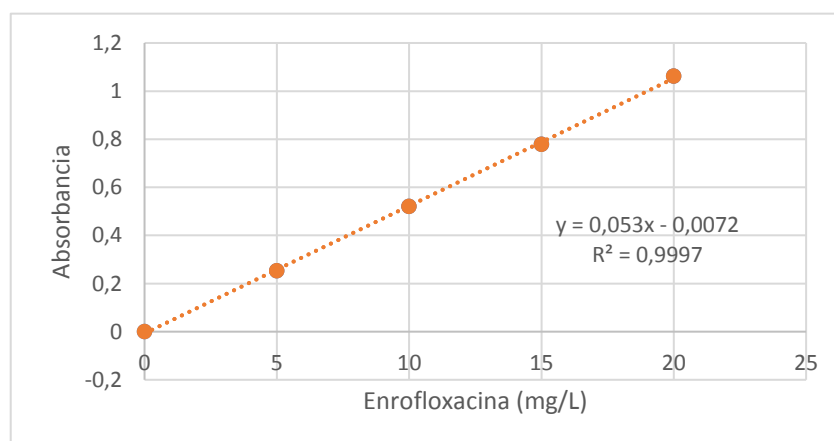


Figura 21. Recta de calibrado de la enrofloxacin para el espectrofotómetro

Ecuación de la recta: $y = 0,053x - 0,0072$
 Coeficiente de determinación (R^2): $R^2 = 0,9997$

I.VI Fe VI

Resulta interesante medir en el espectrofotómetro la cantidad de Fe VI presente en la muestra después del tratamiento. Así, se determinará si todo el Fe VI se ha transformado y, por tanto, ha participado en el proceso de degradación del compuesto. La longitud de onda a la que absorbe el Fe VI es 510 nm (ver Figura 23) [18].

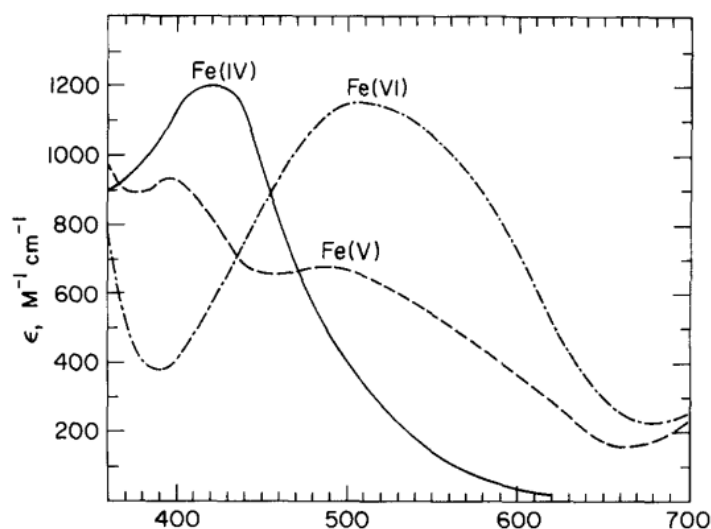


Figura 22. Espectro de absorción de K_2FeO [Fe(VI)], FeO_4^{3-} [Fe(V)] y $[(P_2O_7)_2Fe^{IV}O]^{6-}$ [Fe (IV)] en disoluciones acuosas a pH 10,0

I.VII Turbidez

La turbidez es la reducción de la transparencia o claridad de un líquido y que se origina por la presencia de materia sin disolver.

Se mide en el turbidímetro, marca *HANNA Instruments* modelo *LP 2000*, usando la norma UNE-EN ISO 7027-1:2016 [11].

Este instrumento mide la intensidad de la luz a través de unos detectores fotoeléctricos que es dispersada 90° respecto a la fuente cuando una fuente de luz ilumina la muestra. Se compara la intensidad de luz que se dispersa a una longitud de onda de 890 nm, con la de la disolución patrón (ver Figura 24). Se expresa el resultado en NTU (Nephelometric Turbidity Unit), a mayor valor NTU, mayor es la turbidez. [12]



Figura 23. Esquema de funcionamiento de un turbidímetro

ANEXO II. RESULTADOS

II.I MEDIDAS DE ABSORBANCIA

Tabla 14. MATRIZ AGUA SINTÉTICA. Medidas del factor respuesta inicial y final

EXP N	[Cafeína] (mg/L)	[Ferrato](mg/L)	pH	Abs _i	Abs _f
1	50	17	4	2,532	2,448
5	50	17	4	2,532	2,468
15	35	858	6,5	1,836	0,528
18	35	858	6,5	1,836	0,647
4	50	1700	9	2,528	1,233
8	50	1700	9	2,528	0,861
9	50	17	9	2,448	0,582
13	50	17	9	2,449	0,536
12	20	17	9	1,02	0,948
16	20	17	9	1,02	0,965
2	20	1700	9	1,02	0,56
3	20	1700	9	1,02	0,493
10	50	1700	4	2,516	0,593
17	50	1700	4	2,516	0,432
6'	20	1700	4	1,039	0,051
14	20	1700	4	1,041	0,06
14'	20	1700	4	1,053	0,055
7	20	17	4	1,039	1,001
11	20	17	4	1,039	0,985

Tabla 15. MATRIZ AGUA REAL. Medidas del factor respuesta inicial y final

$\lambda=271$			
Blanco: EDAR			
Abs EDAR+ENR	2,051	Abs EDAR+ENR	1,953
Abs EXP 1	1,808	Abs EXP 3	0,315
Abs EXP 2	0,182	Abs EXP4	0,707

II.II MEDIDAS DE TOC

Tabla 16. MATRIZ AGUA SINTÉTICA. Medidas de TC e IC iniciales y finales. Cálculo de TOC inicial y final.

EXP N	[Cafeína] (mg/L)	[Ferrato](mg/L)	pH	Tci	Ici	TOCi	Tcf	Icf	TOCf
1	50	17	4	29,423	0,185	29,238	30,213	0,1	30,113
5	50	17	4	29,423	0,185	29,238	31,811	0,085	31,726
15	35	858	6,5	21,513	0,17	21,343	24,113	4,401	19,712
18	35	858	6,5	21,513	0,17	21,343	23,113	3,123	19,99
4	50	1700	9	30,163	0,078	30,085	34,833	6,657	28,176
8	50	1700	9	30,163	0,078	30,085	32,113	0,078	32,035
9	50	17	9	30,163	0,078	30,085	29,873	0,975	28,898
13	50	17	9	30,163	0,078	30,085	28,343	0,719	27,624
12	20	17	9	8,473	0,016	8,457	7,966	1,117	6,849
16	20	17	9	8,473	0,016	8,457	12,624	0,878	11,746
2	20	1700	9	4,17	0,072	4,098	16,943	6,583	10,36
3	20	1700	9	4,17	0,072	4,098	18,033	6,834	11,199
10	50	1700	4	5,579	0,107	5,472	13,547	1,909	11,638
17	50	1700	4	5,579	0,107	5,472	10,767	0,878	9,889
6'	20	1700	4	11,77	0,081	11,689	12,17	1,536	10,634
14	20	1700	4	6,93	0,041	6,889	7,996	1,416	6,58
14'	20	1700	4	11,77	0,081	11,689	3,841	0,753	3,088
7	20	17	4	11,77	0,081	11,689	5,522	0,051	5,471
11	20	17	4	11,77	0,081	11,689	13,52	0,108	13,412

Tabla 17. MATRIZ AGUA REAL. Medidas de TC e IC iniciales y finales. Cálculo de TOC inicial y final.

	TC	IC	TOC
EXPERIMENTOS 1 Y 2			
EDAR	41,441	32,151	9,29
EDAR+ENR	84,711	46,961	37,75
EXP1	32,141	22,761	9,38
EXP2	61,801	38,551	23,25

EXPERIMENTOS 3 Y 4			
EDAR	1,875	3,25	-1,375
EDAR+ENR	37,348	29,09	8,258
EXP3	31,128	20,232	10,896
EXP4	23,748	23,632	0,116

II.III MEDIDAS DE TUBIDEZ EN AGUA RESIDUAL

Tabla 18. Medidas iniciales y finales de turbidez (NTU)

EDAR	7,67	EDAR	11,07
EDAR+ENR	6,12	EDAR+ENR	7,76
EXP 1	0,46	EXP 3	0,00
EXP 2	0	EXP 4	0,00

II.IV MEDIDAS DE HIERRO DISUELTO

Tabla 19. Experimentos donde se midió el hierro total disuelto

[CAFÉÍNA] (mg/L)	[FERRATO] (mg/L)	pH	Hierro total disuelto (mg/L)
20	180	9	0,66
20	180	9	0,11
20	180	4	2,16
20	180	4	1,3
15	266	11,42 (sin ajustar)	0,254
15	532	11,69	0,149
15	797	11,93	0,4

La presencia de iones Fe (II) y Fe (III) tiene un valor muy pequeño en comparación con el ferrato añadido para cada caso. Esto demuestra que el ferrato se degrada en bastante proporción lo que es necesario para alcanzar mejores rendimientos en el tratamiento.

II.V MEDIDAS DE CONCENTRACIÓN DE CAFEÍNA

Tabla 20. Datos para comprobar la concentración de cafeína

Exp N	Momento abs	mg/L esperados	Señal	mg/L reales
	Inicial	50	2,532	48,384
1	Final	-	2,448	46,781
5	Final	-	2,468	47,162
	Inicial	35	1,836	35,101
15	Final	-	0,528	10,139
18	Final	-	0,647	12,410
	Inicial	50	2,528	48,307
4	Final	-	1,233	23,594
8	Final	-	0,861	16,494
	Inicial	50	2,448	46,781
9	Final	-	0,582	11,170
13	Final	-	0,536	10,292
	Inicial	20	1,02	19,529
12	Final	-	0,948	18,155
16	Final	-	0,965	18,479
	Inicial	20	1,02	19,529
2	Final	-	0,56	10,750
3	Final	-	0,493	9,471
	Inicial	50	2,516	48,078
10	Final	-	0,593	11,380
17	Final	-	0,432	8,307
	Inicial	20	1,041	19,929
6'	Final	-	0,051	1,036
14	Final	-	0,06	1,208
14'	Final	-	0,055	1,113
	Inicial	20	1,039	19,891
7	Final	-	1,001	19,166
11	Final	-	0,985	18,861

II.VI MEDIDAS DE PH

II.VI.I ANTES DE AÑADIR FERRATO

Tabla 21. Medidas de pH de la disolución inicial de la mitad de ensayos en matriz sintética

N exp	pH
12	6,08
16	5,96
2	7,40
3	6,56
10	4,73
17	4,72
6'	5,60
14	5,90
14'	7,79
7	6,26
11	6,48

Tabla 22. Medidas de pH de la disolución inicial en matriz real

N exp	pH
1	7,72
2	7,78
3	7,91
4	7,94

II.VI.II INICIO DE LA REACCIÓN

Tabla 23. MATIZ AGUA SINTÉTICA. Medidas de pH inicial y fina tras añadir ferrato

N exp	pH inicial	pH final
1	9,91	3,92
5	10	4,05
15	11,83	6,5
18	11,92	6,65
4	12,44	9,09
8	12,32	9,07
9	10,3	9,05
13	10,27	8,59
12	9,49	8,78
16	10,2	9,84
2	12	9,1
3	11,95	8,98
10	11,86	3,98
17	11,96	4,11
6'	12,01	4,25
14	12,08	3,88
14'	12,03	4,07
7	9,94	3,84
11	9,81	4,07

Tabla 24. MATIZ AGUA REAL. Medidas de pH inicial y fina tras añadir ferrato

N exp	pH inicial	pH final
1	8,34	7,84
2	11,12	7,8
3	9,85	7,07
4	9,32	7,07

II.VIII MEDIDAS DE FERRATO

Tabla 25. Cantidad de ferrato real durante los ensayos con agua sintética

N exp	mg Ferrato en 400 mL (teórico-real)	mg/L Ferrato real
1	6,8-7,0	17,5
5	6,8-7,3	18,25
15	343,4-343,4	858,5
18	343,4-343,9	859,75
4	680-680,3	1700,75
8	680-680,1	1700,25
9	6,8-6,9	17,25
13	6,8-6,7	16,75
12	6,8-7,1	17,75
16	6,8-7,5	18,75
2	680-681	1702,5
3	680-679,8	1699,5
10	680-681,5	1703,75
17	680-681	1702,5
6'	680-681,5	1703,75
14	680-682	1705
14'	595-596,2* En 350 mL	1703,43
7	6,8-6,9	17,25
11	6,8-6,9	17,25

Tabla 26. Cantidad de ferrato real durante los ensayos con agua real

N exp	mg Ferrato en 400 mL (teórico-real)	mg/L Ferrato real
1	6,8-7,3	18,25
2	680-681,5	1703,75
3	343,4-344	860
4	160-159,9	399,75

II.VIII MEDIDAS DE FE VI

Tabla 27. Absorbancia del Fe VI en matriz sintética

N exp	Medida 1	Medida 2	ABSORBANCIA
1	0,011	0,010	0,011
5	0,009	0,010	0,010
15	0,002	0,002	0,002
18	0,002	0,001	0,002
4	0,000	0,001	0,001
8	0,001	0,001	0,001
9	0,010	0,012	0,011
13	0,009	0,011	0,010
12	0,015	0,017	0,016
16	0,008	0,010	0,009
2	0,001	0,001	0,001
3	0,011	0,010	0,011
10	0,000	0,000	0,000
17	0,000	0,000	0,000
6'	0,001	0,000	0,001
14	0,002	0,001	0,002
14'	0,002	0,001	0,002
7	0,005	0,005	0,005
11	0,008	0,006	0,007

Tabla 28. Absorbancia del Fe VI en matriz real

$\lambda=510$			
Blanco: Agua destilada			
Abs EDAR	0,027	Abs EDAR	0,029
Abs EDAR+ENR	0,030	Abs EDAR+ENR	0,029
Abs EXP 1	0,005	Abs EXP 3	0,001
Abs EXP 2	0,008	Abs EXP4	0,001

ANEXO III. EQUIPOS.

- JAR TEST

Jar Test de la marca SBS, es un equipo que permite regular la velocidad de unas palas agitadoras y el tiempo de agitación para el momento floculación.



Ilustración 4. Jar Test

- pH-METRO

Marca CRISON, modelo GLP 21.



Ilustración 5. pH-metro

- ANALIZADOR DE TOC

Marca SHIMADZU, modelo TOC-Vcsh.



Ilustración 6. Analizador de TOC

- ESPECTROFOTÓMETRO

Marca Helios, modelo UV-VIS ThermoSpectronic.



Ilustración 7. Espectrofotómetro

- FOTÓMETRO MULTIPARAMÉTRICO

Marca HANNA Instruments, modelo HI 83099.



Ilustración 7. Fotómetro multiparamétrico

- TURBIDÍMETRO

Marca HANNA Instruments, modelo LP 2000.



Ilustración 8. Turbidímetro